

Mehrphasige Reinigungsmittel-Tablette mit sowohl gepressten als auch nichtgepressten Anteilen

Patent number: DE29823751U

Publication date: 2000-01-13

Inventor:

Applicant: PROCTER & GAMBLE (US)

Classification:

- **international:** C11D17/00

- **european:** C11D17/00H8T2

Application number: DE19982023751U 19981105

Priority number(s): EP19980956623 19981105; US19970066669P
19971126; US19980072549P 19980126

Report a data error here

Abstract not available for DE29823751U

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Gebrauchsmusterschrift**
⑯ **DE 298 23 751 U 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 11 D 17/00

DE 298 23 751 U 1

⑯ Aktenzeichen: 298 23 751.2
⑯ Anmeldetag: 5. 11. 1998
aus Patentmeldung: 98 95 6623.7
⑯ Eintragungstag: 13. 1. 2000
⑯ Bekanntmachung im Patentblatt: 17. 2. 2000

⑯ Unionspriorität:
60/066669 26. 11. 1997 US
60/072549 26. 01. 1998 US

⑯ Inhaber:
The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio, US

⑯ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑯ Mehrphasige Reinigungsmittel-Tablette mit sowohl gepreßten als auch nichtgepreßten Anteilen
⑯ Geschirrspülmaschinen-Reinigungsmittel-Tablette, die umfaßt:
1) einen gepreßten Festkörper-Anteil, der mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente umfaßt, wobei der gepreßte Festkörper-Anteil mindestens eine Vertiefung (Hohlform) darin aufweist und eine Kinder-Beiß-Festigkeit (CBS) von mehr als 10 kg besitzt, bestimmt nach der U.S. Consumer Product Safety Comission Test Specification, und
2) mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil mit einer Fläche B, der in der genannten mindestens eine Vertiefung (Hohlform) des gepreßten Festkörper-Anteils angeordnet ist, wobei der genannte mindestens eine nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente umfaßt und an dem gepreßten Anteil durch Adhäsion oder durch Aushärtung fixiert ist; wobei die Oberflächengröße der genannten Reinigungsmittel-Tablette, ohne die Fläche der genannten mindestens einen Vertiefung (Hohlform), A beträgt und worin außerdem das Flächen-Verhältnis B:A etwa 1:50 bis etwa 4:1 beträgt.

DE 298 23 751 U 1

29.10.99

WO 99/27063

PCT/US98/23611

5

Mehrphasige Reinigungsmittel-Tablette mit sowohl gepreßten als auch nicht-gepreßten Anteilen

10

Technisches Anwendungsbereich

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Reinigungsmittel-Tabletten, die sowohl einen gepreßten als auch mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil aufweisen.

15

Technischer Hintergrund

Reinigungsmittel-Zusammensetzungen in Tablettenform sind allgemein bekannt. Es ist bekannt, daß Reinigungsmittel-Zusammensetzungen in Tablettenform mehrere Vorteile gegenüber Reinigungsmittel-Zusammensetzungen in Teilchenform oder in flüssiger Form haben, beispielsweise leicht gehandhabt, transportiert und gelagert werden können. Aufgrund dieser Vorteile werden Reinigungsmittel-Zusammensetzungen in Tablettenform immer populärer bei den Verbrauchern von Reinigungsmittel-Produkten.

20
25
30
35

Reinigungsmittel-Tabletten werden üblicherweise hergestellt durch Vermischen der Komponenten in der Zusammensetzung und Formen der vormischten Reinigungsmittel-Komponenten zu einer Tablette unter Verwendung einer Tablettenpresse und Pressen der Komponenten. Die traditionellen Tablettenpreßverfahren haben jedoch signifikante Nachteile insofern, als ausgewählte Komponenten einer Reinigungsmittel-Zusammensetzung durch den Preßdruck in der Tablettenpresse in nachteiliger Weise beeinflußt werden

DE 298 23 751 U1

29.10.99
2

können. Daher wurden diese ausgewählten Komponenten in Reinigungsmittel-Tabletten des Standes der Technik in der Regel nicht eingearbeitet ohne einen Verlust an Wirksamkeit zu erleiden. In einigen Fällen können diese ausgewählten Komponenten als Folge des Pressens sogar instabil oder inaktiv

5 werden.

Außerdem werden die Komponenten der Reinigungsmittel-Zusammensetzung, wenn sie in der Tablettenpresse gepreßt werden, in enge Nachbarschaft zu einander gebracht, was zu einer Reaktion der ausgewählten Komponenten

10 miteinander, zu einer Instabilität, Inaktivität oder einem Verbrauch der aktiven Form der Komponenten führt.

Um die obengenannten Nachteile zu vermeiden, hat man versucht, in den Reinigungsmittel-Tabletten des Standes der Technik die Komponenten der

15 Reinigungsmittel-Zusammensetzung, die potentiell miteinander reagieren können, wenn die Reinigungsmittel-Zusammensetzung zur Tablettenform gepreßt wird, voneinander zu trennen. Die Trennung der Komponenten voneinander wurde beispielsweise erzielt durch Herstellung von mehrphasigen Tabletten (Mehrschichten-Tabletten), in denen die reaktionsfähigen Komponenten in

20 unterschiedlichen Schichten der Tablette enthalten sind, oder durch Einkapseln und Beschichten der reaktionsfähigen Komponenten. Diese mehrphasigen Tabletten (Mehrschichten-Tabletten) des Standes der Technik werden üblicherweise hergestellt unter Anwendung mehrerer Preßstufen. Daher können die Schichten der Tablette, die mehr als einer Preßstufe unterworfen werden,

25 einem kumulativen und potentiell höheren Gesamtpreßdruck ausgesetzt sein. Es ist außerdem bekannt, daß durch eine Erhöhung des Preßdrückes in der Tablettierpresse die Auflösungs-Geschwindigkeit der Tablette abnimmt, was zur Folge hat, daß diese mehrphasigen Tabletten (Mehrschichten-Tabletten) sich bei ihrer Verwendung nicht in zufriedenstellender Weise auflösen.

30

DE 298 23751 U1

29.10.99

Es besteht daher eine Nachfrage nach einer verbesserten Reinigungsmittel-Tablette, die aktive Reinigungsmittel-Bestandteile in einem Haushalts-Waschprozeß freisetzen kann, wodurch eine verbesserte Reinigungswirkung erzielt wird.

5

Zusammenfassung der Erfindung

Diesem Bedürfnis wird abgeholfen durch die vorliegende Erfindung, die eine Reinigungsmittel-Tablette mit einem gepreßten Festkörper-Anteil und einem 10 nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil aufweist. Die erfindungsgemäße Tablette setzt Reinigungsmittel-Komponenten frei, die früher als nicht akzeptabel für Reinigungsmittel-Tabletten angesehen wurden, zusätzlich zur wirksamen Trennung von potentiell reaktionsfähigen Komponenten. Außerdem 15 weist die erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette eine verbesserte Reinigungswirksamkeit, insbesondere in automatischen Haushalts-Geschirr-spülmaschinen, gegenüber den Tabletten des Standes der Technik auf.

Gemäß einer ersten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Reinigungsmittel-Tablette, die umfaßt:

- 20 i) einen gepreßten Festkörper-Anteil, der mindestens eine Vertiefung (Hohlform) in dem gepreßten Festkörper-Anteil aufweist; und
- ii) mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil, der in der mindestens eine Vertiefung (Hohlform) des gepreßten Festkörper-Anteils, die eine Fläche B aufweist, angeordnet ist, wobei der mindestens eine nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil mindestens einen Reinigungsmittel-Wirkstoff enthält; wobei die Oberflächengröße der Reinigungsmittel-Tablette, ohne die mindestens eine Vertiefung (Hohlform), A beträgt und wobei ferner das Flächen-Verhältnis B:A etwa 1:50 bis etwa 4:1 beträgt.
- 25
- 30 Der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) kann (können) so formuliert werden, daß mindestens 90 % des Reinigungsmittel-Wirkstoffs innerhalb der ersten 3 Minuten in einem Haushalts-Waschverfahren an die

29.10.99
4

Waschflüssigkeit abgegeben werden, vorzugsweise mindestens 95 % des Reinigungsmittel-Wirkstoffes innerhalb der ersten 2 Minuten in einem Haushalts-Waschverfahren an die Waschflüssigkeit abgegeben werden. Alternativ kann der gepreßte Festkörper so formuliert werden, daß mindestens 90 % des

5 Reinigungsmittel-Wirkstoffs innerhalb der ersten 3 Minuten eines Haushalts-Waschverfahrens an die Waschflüssigkeit abgegeben werden, vorzugsweise mindestens 95 % des Reinigungsmittel-Wirkstoffes innerhalb der ersten 2 Minuten eines Haushalts-Waschverfahrens an die Waschflüssigkeit abgegeben werden.

10

Beispiele für Reinigungsmittel-Wirkstoffe, die in dem (den) nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil(en) vorhanden sein können, sind Enzyme, Tenside, Zerlegungsmittel, dispergierende Polymere, Bleichmittel, Silber-Behandlungsmittel, Builder (Gerüstsubstanzen) und Mischungen davon, wobei Enzyme und

15 Zerlegungsmittel am meisten bevorzugt sind. Wenn ein Zerlegungsmittel darin enthalten ist, handelt es sich dabei vorzugsweise um ein Carbonat- oder Bicarbonatsalz und eine organische Säure.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Auflösungs-

20 Geschwindigkeit des mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils größer als die Auflösungs-Geschwindigkeit des gepreßten Anteils, bestimmt unter Anwendung des SOTAX-Auflösungstestverfahrens. Alternativ besteht ein anderes Ziel der Erfindung darin, daß die Auflösungs-Geschwindigkeit des gepreßten Anteils größer ist als die Auflösungs-

25 Geschwindigkeit des mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils, bestimmt unter Anwendung des SOTAX-Auflösungstestverfahrens.

Daher ist es ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, einen oder mehrere nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteile bereitzustellen, die Reinigungsmittel-Wirkstoffe schnell und wirksam in einem Haushalts-Waschprozeß abgeben

30 können. Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung gehen für den Fachmann auf diesem Gebiet aus der folgenden detail-

DE 298 23 751 U1

lierten Beschreibung und den beiliegenden Patentansprüchen ohne weiteres hervor.

Alle hier angegebenen Prozentsätze, Verhältnisse und Mengenanteile beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius (°C) angegeben, wenn nichts anderes angegeben ist. Auf alle hier zitierten Dokumente wird bezüglich ihres relevanten Anteils ausdrücklich Bezug genommen.

10

15

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

20

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungsmittel-Tablette und insbesondere eine Reinigungsmittel-Tablette für das automatische Geschirrspülen, die mindestens einen gepreßten Festkörper-Anteil und mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil aufweist. Die Verwendung des

25 (der) nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils (Anteile) und des gepreßten Anteils führen zu einem verbesserten Freisetzungsmechanismus für Reinigungsmittel-Wirkstoffe in dem Haushalts-Waschverfahren. Entweder der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) oder der gepreßte Anteil können sich schnell aulösen oder dispergieren, so daß die frühest mögliche

30 Freisetzung der Reinigungsmittel-Wirkstoffe in dem Haushalts-Waschverfahren erfolgt.

Die Reinigungsmittel-Tablette muß ein Flächenverhältnis B:A von etwa 1:50 bis etwa 4:1, vorzugsweise von etwa 1:20 bis etwa 1:1, besonders bevorzugt von etwa 1:10 bis etwa 1:1, aufweisen. Bei der Fläche A handelt es sich um die Fläche der Reinigungsmittel-Tablette ohne die Fläche der Vertiefung

5 (Hohlform). Bei der Fläche B handelt es sich um die Fläche des (der) nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils (Anteile).

10

15

20

Das Verhältnis B : A verleiht der Vertiefung (Hohlform) eine optimale Auflösungskinetik. Außerdem weist (weisen) der (die) nicht-komprimierte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) eine verbesserte visuelle Sichtbarkeit auf.

25 Die Reinigungsmittel-Tablette, die Vertiefung(en) (Hohlform(en)) und der (die) nicht-preßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) können irgendeine beliebige Größe und Gestalt haben, solange das Verhältnis B:A innerhalb des Bereiches von etwa 1:50 bis etwa 4:1 bleibt. Wenn die Reinigungsmittel-Tablette in einer Verteilungs-Einrichtung verwendet werden soll, beispielsweise in einer solchen, wie sie in automatischen Geschirrspülern zu finden ist, hat die Reinigungsmittel-Tablette vorzugsweise eine Größe, die für die Verteilung mittels

30 der Verteilungs-Einrichtung geeignet ist.

DE 298 23 751 U1

29.10.99

Daher können erfindungsgemäß aktive Reinigungsmittel-Komponenten einer Reinigungsmittel-Tablette, die früher durch den bei der Herstellung der Tabletten angewendeten Preßdruck in nachteiliger Weise beeinflußt wurden, nun in

5 einer Reinigungsmittel-Tablette enthalten sein. Zu Beispielen für diese Komponenten gehören Bleichmittel und Enzyme. Außerdem können diese aktiven Reinigungsmittel-Komponenten dadurch voneinander getrennt sein, daß sie eine oder mehrere kompatible Komponenten, die in dem gepreßten Anteil enthalten sind, und eine oder mehrere kompatible Komponenten aufweisen, die in

10 dem nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil(en) der Tablette enthalten sind. Zu Beispielen für Komponenten, die miteinander reagieren können, und daher getrennt werden müssen, gehören Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren oder -katalysatoren und Enzyme; Bleichmittel und Bleichmittel-Katalysatoren oder -Aktivatoren; Bleichmittel und Tenside; Alkalinitätsquellen und Enzyme.

15 Es kann vorteilhaft sein, den gepreßten und den (die) nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil(e) so bereitzustellen, daß sie sich in dem Waschwasser mit unterschiedlichen Auflösungs-Geschwindigkeiten auflösen. Durch Kontrolle (Einstellung) der Auflösungs-Geschwindigkeit jedes Anteils im Verhältnis zu

20 dem andern und durch Auswahl der aktiven Reinigungsmittel-Komponenten in den jeweiligen Anteilen kann die Reihenfolge ihrer Freisetzung in das Waschwasser kontrolliert (gesteuert) werden und die Reinigungswirksamkeit der Reinigungsmittel-Tablette kann verbessert werden. So ist es beispielsweise häufig bevorzugt, daß Enzyme vor dem Bleichmittel und/oder dem Bleichmittelaktivator an das Waschwasser abgegeben werden. Es kann auch bevorzugt

25 sein, daß eine Alkalinitätsquelle schneller an das Waschwasser abgegeben wird als die anderen Komponenten der Reinigungsmittel-Tablette. Es ist auch vorstellbar, daß es vorteilhaft sein kann, eine erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette herzustellen, in der die Freisetzung bestimmter Komponenten der Tablette verzögert ist im Verhältnis zu anderen Komponenten.

30

DE 298 23 751 U1

29.10.99
8

Die Tablette kann auch eine Vielzahl von Vertiefungen (Hohlformen) in dem gepräßten Festkörperanteil umfassen. Diese Vielzahl von Vertiefungen (Hohlformen) können einander überlappen oder deutlich voneinander getrennt sein.

5

Die Tablette kann außerdem eine Vielzahl von nicht-gepräßten, nicht-einkapselnden Anteilen aufweisen. Eine solche Vielzahl von nicht-gepräßten, nicht-einkapselnden Anteilen kann vorteilhaft sein, da sie die Herstellung einer Tablette erlaubt, die beispielsweise einen ersten und einen zweiten und gege-

10 benenfalls weitere Anteile aufweist, die unterschiedliche Auflösungs-Geschwindigkeiten haben. Solche Wirkungsvorteile werden erzielt durch selektive Freigabe von aktiven Reinigungsmittel-Komponenten in das Waschwasser zu verschiedenen Zeitpunkten.

15 Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten frei von unangenehmen oder schädlichen Gerüchen sind. Falls solche vorhanden sind, können diese Gerüche maskiert oder beseitigt werden. Dies umfaßt die Zugabe von Maskierungsmitteln, Parfüms, Geruchabsorptionsmitteln wie Cyclodextrinen und dgl.

20

Die Reinigungsmittel-Tablette kann transparent oder opak sein oder irgendeine mögliche Schattierung zwischen diesen beiden Extremen haben. Der gepräßte Festkörper und der mindestens eine nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil können den gleichen oder einen anderen Grad von Transparenz auf-

25 weisen, der in dem Bereich von vollständig transparent bis zu opak liegt. Es ist jedoch bevorzugt, daß sie unterschiedlich sind. Wenn mehr als ein nicht-gepräßter, nicht-einkapselnder Anteil in der Reinigungsmittel-Tablette vorhanden ist, ist es möglich, daß jeder nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil den gleichen oder einen anderen Grad von Transparenz hat, der in dem Bereich 30 von vollständig transparent bis zu opak liegt. Es ist jedoch bevorzugt, daß sie unterschiedlich sind.

29.10.99
9

Außerdem ist es bevorzugt, daß mehr als 90 %, besonders bevorzugt mehr als 95 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 98 % des mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils frei von sichtbaren Rissen nach einwöchiger Lagerung bei Umgebungsbedingungen sind. Ferner ist es bevorzugt,

- 5 daß irgendwelche Spalte (Lücken) zwischen dem gepreßten Festkörper und dem mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil eine Breite von weniger als 1 mm, besonders bevorzugt von weniger als 0,75 mm, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,5 mm nach einwöchiger Lagerung bei Umgebungsbedingungen haben.

10

Die hier beschriebenen Reinigungsmittel-Tabletten haben vorzugsweise ein Gewicht zwischen 15 g und 100 g, besonders bevorzugt zwischen 18 g und 80 g, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 g und 60 g. Die hier beschriebenen Reinigungsmittel-Tabletten, die für die Verwendung in automatischen Ge-

- 15 schirrspül-Verfahren geeignet sind, haben am meisten bevorzugt ein Gewicht zwischen 20 und 40 g. Die für die Verwendung in Textil-Waschverfahren geeigneten Reinigungsmittel-Tabletten haben am meisten bevorzugt ein Gewicht zwischen 40 und 100 g, ganz besonders bevorzugt zwischen 40 und 80 g und am meisten bevorzugt zwischen 40 und 65 g. Das Gewichtsverhältnis zwischen geprästem Anteil und nicht-geprästem gelförmigem Anteil beträgt im allgemeinen mehr als 0,5:1, vorzugsweise mehr als 1:1, besonders bevorzugt mehr als 2:1, ganz besonders bevorzugt mehr als 3:1 oder sogar mehr als 4:1, am meisten bevorzugt mindestens 5:1.

- 20 25 Die geprästen Anteile der hier beschriebenen Reinigungsmittel-Tabletten weisen eine Kinder-Beiß-Festigkeit (CBS) auf, die im allgemeinen mehr als 10 kg, vorzugsweise mehr als 12 kg, am meisten bevorzugt mehr als 14 kg, beträgt. Die CBS wird nach der U.S. Consumer Product Safety Commission Test Specification bestimmt.

30

Child Bite Strength (CBS)-Test-Verfahren

DE 298 23751 U1

29.10.99
10

Bei diesem Testverfahren wird die Tablette horizontal zwischen zwei Streifen/Platten aus Metall gelegt. Die obere und die untere Platte sind an einer Seite mittels eines Gelenks verbunden, so daß die Platten einem menschlichen Kiefer ähneln. Eine zunehmende, nach unten gerichtete Kraft wird auf die

- 5 obere Platte einwirken gelassen, um so den Schließvorgang des Kiefers zu imitieren, bis die Tablette bricht. Die CBS der Tablette ist ein Maß für die Kraft in kg, die erforderlich ist, um die Tablette zu brechen.

Die Auflösungs-Geschwindigkeit des mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-

- 10 einkapselnden Anteils kann größer sein als die Auflösungs-Geschwindigkeit des gepräßten Anteils, bestimmt unter Anwendung des SOTAX-Auflösungs-Testverfahrens. Alternativ kann die Auflösungs-Geschwindigkeit des gepräßten Anteils größer sein als die Auflösungs-Geschwindigkeit des mindestens einen nicht-gepräßten, nicht-einkapselnden Anteils, bestimmt unter Anwen-
15 dung des SOTAX- Auflösungstestverfahrens.

Die Auflösungs-Geschwindigkeit wird bestimmt unter Anwendung des SOTAX-Auflösungstestverfahrens. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die Auflösung von Reinigungsmittel-Tabletten erzielt unter Verwendung einer SO-

- 20 TAX (Handelsname)-Vorrichtung, Modell Nr. AT7, erhältlich von der Firma SOTAX.

SOTAX-Auflösungs-Testverfahren

- 25 Die SOTAX-Vorrichtung besteht aus einem mit einem Deckel versehenen Temperatur-kontrollierten Wasserbad. Es werden 7 Töpfe in das Wasserbad gehängt. Sieben elektrische Rührstäbe hängen von der Unterseite des Deckels nach unten in Positionen, die der Position der Töpfe in dem Wasserbad entsprechen. Der Deckel des Wasserbades dient auch als Deckel auf den
30 Töpfen.

29.10.99

Das SOTAX-Wasserbad wird mit Wasser gefüllt und das Temperaturmeßgerät wird auf 50°C eingestellt. Dann wird jeder Topf mit 1 l entionisiertem Wasser gefüllt und der Rührer wird auf 250 UpM eingestellt. Der Deckel des Wasserbades wird geschlossen, wobei man die Temperatur des entionisierten Wassers in den Töpfen sich mit dem Wasser in dem Wasserbad 1 h lang äquilibrieren läßt.

5

Der gepreßte Anteil und der (die) nicht gepreßte(n), nicht einkapselnde(n) Anteil(e) werden gewogen und es wird eine Tablette in jeden Topf gelegt, dann

10

wird der Deckel geschlossen. Der gepreßte Anteil und der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) werden visuell überwacht, bis sie sich vollständig aufgelöst haben. Es wird die Zeit aufgezeichnet, wenn sich der gepreßte Anteil und der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) vollständig aufgelöst haben. Die Auflösungs-Geschwindigkeit des gepreßten Anteils und des (der) nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils

15

(Anteile) wird berechnet als das durchschnittliche Gewicht (g) der Tablette, das sich in entionisiertem Wasser pro min aufgelöst hat.

Gepreßter Anteil

20

Der gepreßte Anteil der Reinigungsmittel-Tablette umfaßt mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente, er kann aber auch ein Gemisch von mehr als einer aktiven Reinigungsmittel-Komponente umfassen, die gepreßt werden. Jede Reinigungsmittel-Tabletten-Komponente, die üblicherweise in

25

bekannten Reinigungsmittel-Tabletten verwendet wird, ist für die Einarbeitung in den gepreßten Anteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten geeignet. Geeignete aktive Reinigungsmittel-Komponenten werden nachstehend beschrieben. Zu Beispielen für solche aktiven Reinigungsmittel-Komponenten gehören, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist, eine Builder-Verbindung, ein dispergierendes Polymer, ein Färbemittel, ein Tensid, ein

30

Bleichmittel, ein Bleimittelaktivator, ein Bleichmittelkatalysator, ein Enzym, ein pH-Puffer, eine Alkalinitätsquelle und Mischungen davon.

Die in der gepreßten Schicht enthaltene(n) aktive(n) Reinigungsmittel-Komponente(n) kann (können) gegebenenfalls in Kombination mit einem Träger und/oder einem Bindemittel, beispielsweise einem Polymer (wie PEG), ei-

- 5 nem flüssigen Silicat, hergestellt werden. Die aktiven Reinigungsmittel-Komponenten werden vorzugsweise in teilchenförmiger Form (d.h. in Form eines Pulvers oder eines Granulats) hergestellt und sie können nach irgendeinem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch konventionelles Sprühtrocknen, Granulieren oder Agglomeration. Die teilchenförmige(n)
- 10 aktive(n) Reinigungsmittel-Komponente(n) wird (werden) dann gepreßt unter Verwendung einer geeigneten Vorrichtung, die für die Herstellung von gepreßten Tabletten, Blöcken, Ziegeln oder Briketts geeignet ist, wie weiter unten näher beschrieben.
- 15 Der gepreßte Festkörper-Anteil weist vorzugsweise mindestens eine Vertiefung (Hohlform) auf einer Oberfläche des gepreßten Festkörper-Anteils auf. Der (die) nicht-preßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) wird (werden) in den Vertiefungen (Hohlformen) angeordnet.
- 20 Der gepreßte Festkörper-Anteil kann auch mit einem Überzug aus einem wasserlöslichen Material versehen sein, um den Körperanteil zu schützen. Die Überzugsschicht umfaßt vorzugsweise ein Material, das beim Inkontaktkommen mit dem gepreßten und/oder den nicht-preßten Anteilen innerhalb von vorzugsweise weniger als 15 min, besonders bevorzugt innerhalb von weniger
- 25 als 10 min, ganz besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 5 min, am meisten bevorzugt innerhalb von weniger als 60 s fest wird. Vorzugsweise ist die Überzugsschicht wasserlöslich. Bevorzugte Überzugsschichten enthalten Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Fettsäuren, Alkoholen, Diolen, Estern und Ethern, Adipinsäure, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren,
- 30 Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyessigsäure, Polyethylenglycol (PEG) und Mischungen davon. Bevorzugte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren enthalten vorzugsweise eine gerade Anzahl von Kohlenstoffa-

tomen. Bevorzugte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren enthalten mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 6, ganz besonders bevorzugt mindestens 8, am meisten bevorzugt 8 bis 13 Kohlenstoffatome. Zu bevorzugten Dicarbonsäuren gehören Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,

5 Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Tridecandicarbonsäure und Mischungen davon. Bevorzugte Fettsäuren sind solche mit einer Länge der Kohlenstoffkette von C12 bis C22, am meisten bevorzugt von C18 bis C22. Die Überzugsschicht kann auch vorzugsweise ein Zerlegungsmittel enthalten. Wo sie vorhanden ist, macht die Überzugsschicht im allgemeinen mindestens 0,05

10 %, vorzugsweise mindestens 0,1 %, besonders bevorzugt mindestens 1 %, am meisten bevorzugt mindestens 2 % oder sogar mindestens 5 % der Reinigungsmittel-Tablette aus. Wenn es sich bei der Reinigungsmittel-Tablette jedoch um eine automatische Geschirrspül-Zusammensetzung handelt, ist es bevorzugt, daß dann, wenn der gepreßte Anteil beschichtet ist, der Überzug

15 keine Fettsäure ist.

Nicht-preßter, nicht-einkapselnder Anteil

Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil umfaßt mindestens eine aktive

20 Reinigungsmittel-Komponente, er kann aber auch eine Mischung von mehr als einer aktiven Reinigungsmittel-Komponente umfassen. Zu aktiven Reinigungsmittel-Komponenten, die für die Einarbeitung in den nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil geeignet sind, gehören Komponenten, die mit einer oder mehreren aktiven Reinigungsmittel-Komponenten, die in dem gepreßten

25 Anteil enthalten sind, in Wechselwirkung treten. Bevorzugte Komponenten des nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils sind insbesondere solche, die durch den Preßdruck beispielsweise einer Tablettenpresse in nachteiliger Weise beeinflußt werden. Zu Beispielen für solche aktiven Reinigungsmittel-Komponenten gehören, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist, ein

30 Tensid, ein Bleichmittel, ein Bleichmittelaktivator, ein Bleichmittel-Katalysator, ein Enzym, ein Korrosionsinhibitor, ein Parfüm und eine Alkalinitätsquelle. Diese Komponenten werden nachstehend näher beschrieben. Die aktive(n)

29.10.99
14

Reinigungsmittel-Komponente(n) kann (können) in beliebiger Form vorliegen, beispielsweise in Form von Teilchen (d.h. eines Pulvers oder eines Granulats) oder in Form eines Gels oder in flüssiger Form. Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil kann neben einer aktiven Reinigungsmittel-Komponente

- 5 gegebenenfalls auch eine Träger-Komponente umfassen. Die aktive Reinigungsmittel-Komponente kann in Form eines Feststoffs, in Form eines Gels oder in Form einer Flüssigkeit vorliegen, bevor sie mit einer Träger-Komponente kombiniert wird.
- 10 Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil wird so formuliert, daß die aktive Reinigungsmittel-Komponente innerhalb eines kurzen Zeitraums praktisch vollständig freigesetzt wird. In der Regel wird der Gel-Anteil so formuliert, daß mindestens etwa 80 % des Reinigungsmittel-Wirkstoffes innerhalb der ersten 5 Minuten, besonders bevorzugt mindestens etwa 90 % des Reinigungsmittel-
- 15 Wirkstoffes innerhalb der ersten 3 Minuten und ganz besonders bevorzugt 95 % des Reinigungsmittel-Wirkstoffes innerhalb der ersten 2 Minuten in die Waschflüssigkeit eines Haushalts-Waschverfahrens freigesetzt werden.

Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil der Reinigungsmittel-Tablette

- 20 kann in fester Form, in Form eines Gels, in Form einer Flüssigkeit oder in Form eines Pulvers vorliegen.

Die erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette macht es erforderlich, daß der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil dem gepreßten Anteil so zugeführt wird, daß der gepreßte Anteil und der nicht-gepreßte, nicht einkapselnde Anteil in Kontakt miteinander stehen. Der nicht-gepreßte, nicht einkapselnde Anteil kann dem gepreßten Anteil in fester Form oder fließfähiger Form zugeführt werden. Wenn der nicht-gepreßte, nicht einkapselnde Anteil in fester Form vorliegt, wird er vorher hergestellt, gegebenenfalls geformt und dann 30 dem gepreßten Anteil zugeführt. Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil wird dann an einem vorher geformten gepreßten Anteil fixiert, beispielsweise durch Adhäsion oder durch Einführung des nicht-gepreßten, nicht einkapseln-

den Anteils in eine kooperierende Oberfläche des gepräßten Anteils. Der gepräßte Anteil umfaßt mindestens eine Vertiefung (Hohlform), in die der (die) nicht-gepräßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) eingeführt wird (werden).

- 5 Der nicht-gepräßte, nicht einkapselnde Anteil wird vorzugsweise in fließfähiger Form dem gepräßten Anteil zugeführt. Der nicht-gepräßte, nicht einkapselnde Anteil wird dann an dem gepräßten Anteil fixiert, beispielsweise durch Adhäsion, durch Bildung eines Überzugs auf der nicht-gepräßten, nicht einkapselnden Schicht, um sie an dem gepräßten Anteil zu befestigen, oder durch Aus-
- 10 härten beispielsweise (i) durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, bei dem die fließfähige Zusammensetzung zu einer erstarrten Schmelze wird; (ii) durch Verdampfen eines Lösungsmittels; (iii) durch Kristallisation; (iv) durch Polymerisation einer polymeren Komponente des fließfähigen nicht-gepräßten, nicht einkapselnden Anteils; (v) durch pseudo-
- 15 plastische Eigenschaften, wenn der fließfähige, nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Polymer umfaßt und Scherkräfte auf den nicht-gepräßten, nicht einkapselnden Anteil einwirken gelassen werden; (vi) durch Kombinieren eines Bindemittels mit dem fließfähigen nicht-gepräßten, nicht einkapselnden Anteil. Bei einer alternativen Ausführungsform kann der fließ-
- 20 fähige nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Extrudat sein, das an dem gepräßten Anteil fixiert wird beispielsweise unter Anwendung irgendeines der vorstehend beschriebenen Mechanismen oder durch Ausdehnung des Extrudats auf die Parameter einer Vertiefung (Hohlform), die in dem gepräßten Anteil vorgesehen ist.

25

Der gepräßte Anteil umfaßt mindestens eine Vertiefung (Hohlform), in welche der (die) nicht-gepräßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) eingeführt wird (werden). Bei einer alternativen Ausführungsform umfaßt die Oberfläche des gepräßten Anteils mehr als eine Hohlform, in welche der nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil eingeführt werden kann. Die Hohlform(en) nimmt (nehmen) vorzugsweise einen oder mehrere nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteile mindestens teilweise auf. Der (die) nicht-gepräßte(n), nicht-einkap-

selnde(n) Anteil(e) wird (werden) dann in die Vertiefung(en) (Hohlform(en)) eingeführt und an dem gepreßten Anteil wie vorstehend beschrieben fixiert.

Alternativ enthält die Reinigungsmittel-Tablette eine Vertiefung (Hohlform), in der sich zwei nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteile befinden. Der erste

- 5 nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann in Form einer Flüssigkeit zugegeben werden, die abbinden oder aushärten gelassen wird oder er kann in Form eines vorher hergestellten Gels zugeführt werden. Diese beiden unterschiedlichen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteile können unterschiedliche Auflösungs-Geschwindigkeiten aufweisen.

10

Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann Teilchen, beispielsweise Pulver oder Granulate, umfassen. Die Teilchen können nach irgendeinem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch konventionelles Sprühtrocknen, Granulieren, Einkapseln oder Agglomrieren. Die Teilchen

- 15 können an dem gepreßten Anteil fixiert werden durch Einarbeitung eines Bindemittels oder durch Bildung einer Überzugsschicht über dem nicht-preßten, nicht einkapselnden Anteil.

Wenn die Reinigungsmittel-Tablette mehr als einen nicht-preßten, nicht -

- 20 einkapselnden Anteil umfaßt, können der erste und der zweite und gegebenenfalls weitere nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteile Teilchen umfassen, die im wesentlichen unterschiedliche durchschnittliche Teilchengrößen haben. Unter einer im wesentlichen unterschiedlichen durchschnittlichen Teilchengröße ist zu verstehen, daß die Differenz zwischen der durchschnittlichen Teilchengröße der ersten und zweiten und/oder weiteren Zusammensetzungen mehr als 5 %, vorzugsweise mehr als 10 %, besonders bevorzugt mehr als 15 % oder sogar 20 % größer ist als die kleinere durchschnittliche Teilchengröße.

Die durchschnittliche Teilchengröße der erfindungsgemäß verwendeten teil-

- 30 chenförmigen aktiven Reinigungsmittel-Komponenten wird bestimmt unter Verwendung einer Reihe von Tyler-Sieben. Die Reihe besteht aus einer Anzahl von Sieben, die jeweils eine unterschiedliche Sieboffnungsgröße haben.

Proben einer Zusammensetzung von aktiven Reinigungsmittel-Komponenten werden durch die Reihe von Sieben (in der Regel 5 Siebe) gesiebt. Das Gewicht einer Probe der Zusammensetzung, die auf dem Sieb zurückgehalten wird, wird gegen die Größe der Sieboffnung aufgetragen. Die durchschnittliche

5 Teilchengröße der Zusammensetzung wird definiert als die Sieboffnungsgröße, die von 50 Gew.-% der Probe der Zusammensetzung passiert wird.

Alternativ können Zusammensetzungen, die mehr als eine aktive Reinigungsmittel-Komponente enthalten, eine im wesentlichen unterschiedliche

10 Dichte aufweisen. So kann beispielsweise die Differenz zwischen der Dichte der ersten und zweiten und/oder weiteren Zusammensetzungen um mehr als als etwa 5 %, vorzugsweise um mehr als etwa 10 %, besonders bevorzugt um mehr als etwa 15 % oder sogar etwa 20 % größer sein als die geringere Dichte. Die Dichte der teilchenförmigen Zusammensetzung der aktiven Reinigungsmittel-Komponenten kann nach irgendeinem bekannten Verfahren bestimmt werden, das geeignet ist für die Messung der Dichte eines teilchenförmigen Materials.

Vorzugsweise wird die Dichte der Zusammensetzung von aktiven Reinigungs-

20 gittel-Komponenten gemessen unter Verwendung einer einfachen Trichter- und Becher-Vorrichtung, die besteht aus einem konischen Trichter, der an eine Basis starr angeformt ist und mit einem Klappenventil an seinem unteren Ende versehen ist, so daß der Inhalt des Trichters in einen axial ausgerichteten zylindrischen Becher entleert werden kann, der unterhalb des Trichters angeordnet ist. Der Trichter ist 130 mm hoch und hat Innendurchmesser von 130 mm und 40 mm an seinen jeweiligen oberen und unteren Enden. Er ist so befestigt, daß das untere Ende 140 mm oberhalb der oberen Oberfläche der Basis angeordnet ist. Der Becher hat eine Gesamthöhe von 90 mm, eine Innenhöhe von 87 mm und einen Innendurchmesser von 84 mm.

25 30 Sein nominelles Volumen beträgt 500 ml.

29.10.99
18

Eine Dichtemessung wird durchgeführt, indem man von Hand die Zusammensetzung in den Trichter gießt. Wenn einmal der Trichter gefüllt ist, wird das Klappenventil geöffnet und man lässt das Pulver durch den Trichter laufen, wodurch der Becher überfüllt wird. Der gefüllte Becher wird aus dem Rahmen

- 5 entnommen und das überschüssige Pulver wird von dem Becher entfernt, indem man ein gerades Abstreifelement, beispielsweise ein Messer, über seine obere Kante hinwegführt. Der gefüllte Becher wird dann gewogen und der als Gewicht des Pulvers erhaltene Wert wird verdoppelt, wobei man die Schütt-dichte in g/l erhält. Die Messungen werden so oft wie erforderlich wiederholt.

10

Tabletten, bei denen einer oder mehrere der nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteile Teilchen umfassen und die durchschnittliche Teilchengröße und/oder Dichte des ersten und der weiteren nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteile wesentlich voneinander verschieden sind, sind bevor-

- 15 zugt, wenn der erste und der zweite und gegebenenfalls weitere nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteile unterschiedliche Auflösungs-Geschwindigkeiten haben sollen.

- 20 Wenn der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil eine erstarrte Schmelze umfaßt, wird die Schmelze hergestellt durch Erhitzen einer Zusammensetzung, die eine aktive Reinigungsmittel-Komponente und gegebenenfalls eine oder mehrere Träger-Komponenten umfaßt, auf einen Wert oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Bildung einer fließfähigen Schmelze. Die fließfähige Schmelze wird dann in eine Vertiefung (Hohlform) in der Oberfläche des ge-25 preßten Anteils gegossen und abkühlen gelassen. Wenn die Schmelze ab-kuhlt, wird sie fest, wobei sie die Gestalt der Vertiefung (Hohlform) bei Um-gebungstemperatur annimmt. Wenn die Zusammensetzung eine oder mehrere Träger-Komponenten umfaßt, kann (können) die Träger-Komponente(n) auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden und dann
- 30 kann eine aktive Reinigungsmittel-Komponente zugegeben werden. Träger-Komponenten, die für die Herstellung einer erstarrten Schmelze geeignet sind, sind in der Regel nicht-aktive Komponenten, die auf eine Temperatur oberhalb

DE 398 23751 U1

ihres Schmelzpunktes erhitzt werden können unter Bildung einer Flüssigkeit und die abgekühlt werden können unter Bildung einer intermolekularen Matrix, welche die aktiven Reinigungsmittel-Komponenten wirksam einschließen kann.

Eine bevorzugte nicht-aktive Träger-Komponente ist ein organisches Polymer,

- 5 das bei Umgebungstemperatur fest ist. Vorzugsweise handelt es sich bei der nicht-aktiven Reinigungsmittel-Komponente um Polyethylenglycol (PEG). Der gepreßte Anteil der Reinigungsmittel-Tablette weist vorzugsweise mindestens eine Vertiefung (Hohlform) auf, welche die Schmelze aufnimmt.
- 10 Der fließfähige nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann in einer Form vorliegen, die eine gelöste oder suspendierte aktive Reinigungsmittel-Komponente umfaßt. Der fließfähige nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann mit der Zeit aushärten unter Bildung eines festen, halbfesten oder hochviskosen flüssigen, nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils nach irgend-15 einem der weiter oben beschriebenen Verfahren. Der fließfähige nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann insbesondere durch Verdampfen eines Lösungsmittels aushärten. Zu Lösungsmitteln, die für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind, gehören beliebige bekannte Lösungsmittel, in denen ein Bindemittel löslich ist. Bevorzugte Lösungsmittel können polar
- 20 oder nicht-polar sein und sie können umfassen Wasser, Alkohol (z.B. Ethanol, Aceton) und Alkohol-Derivate. Bei einer alternativen Ausführungsform kann auch mehr als ein Lösungsmittel verwendet werden.

Der fließfähige nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann ein oder mehr

- 25 Bindemittel umfassen. Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet ist jedes beliebige Bindemittel, das die Wirkung hat, dafür zu sorgen, daß die Zusammensetzung mit dem Ablauf der Zeit fest, halbfest oder hochviskos wird. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß die Mechanismen, durch welche das Bindemittel bewirkt, daß eine nicht-feste Zu-30 sammensetzung fest, halbfest oder hochviskos wird, umfassen: eine chemische Reaktion (beispielsweise eine chemische Vernetzung) oder eine Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Komponenten der jeweiligen fließfähigen

Zusammensetzungen; eine chemische oder physikalische Wechselwirkung zwischen dem Bindemittel und einer Komponente der Zusammensetzung. Zu bevorzugten Bindemitteln gehören eine Zucker/Gelatine-Kombination, Stärke, Glycerin und organische Polymere. Der Zucker kann irgendein Monosaccharid

- 5 (z.B. Glucose), Disaccharid (z.B. Saccharose oder Maltose) oder Polysaccharid sein. Der am meisten bevorzugte Zucker ist die üblicherweise erhältliche Saccharose. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann Gelatine vom Typ A oder Typ B verwendet werden, wie sie beispielsweise von der Firma Sigma erhältlich ist. Die Gelatine vom Typ A ist bevorzugt, da sie unter alkalischen Bedingungen eine höhere Stabilität aufweist als der Typ B. Eine bevorzugte Gelatine weist außerdem eine Beständigkeit gegen Ausblühen (bloom strength) zwischen 65 und 300, am meisten bevorzugt zwischen 75 und 100, auf. Zu bevorzugten organischen Polymeren gehören Polyethyenglycol (PEG) mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000, vorzugsweise von 750 bis
- 10 15 8000, am meisten bevorzugt von 1000 bis 6000, erhältlich beispielsweise von der Firma Hoechst.

Wenn der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Extrudat ist, wird das Extrudat hergestellt durch Vermischen der aktiven Reinigungsmittel-Komponenten mit gegebenenfalls verwendeten Träger-Komponenten unter Bildung einer viskosen Paste. Die viskose Paste wird dann unter Verwendung einer geeigneten, üblicherweise erhältlichen Extrusions-Vorrichtung, beispielsweise eines Einzelschnecken- oder Doppelschnecken-Extruders, wie er beispielsweise von der Firma APV Baker, Peterborough, U.K., erhältlich ist, extrudiert.

- 20 25 Das Extrudat wird dann auf die gewünschte Größe zugeschnitten, entweder nach dem Einführen in den gepreßten Anteil oder vor dem Einführen in den gepreßten Anteil der Reinigungsmittel-Tablette. Der gepreßte Anteil der Tablette umfaßt mindestens eine Vertiefung (Hohlform), in welche der extrudierte nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil eingeführt wird.
- 30 Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der nicht-preßte, nicht einkapselnde Anteil mit einer Überzugsschicht versehen. Die Überzugsschicht kann

dazu verwendet werden, einen nicht-gepreßten, nicht einkapselnden Anteil an dem gepreßten Anteil zu fixieren. Dies kann insbesondere vorteilhaft sein, wenn der nicht-gepreßte, nicht einkapselnde Anteil fließfähige Teilchen, Gele oder Flüssigkeiten umfaßt.

- 5

Die Überzugsschicht umfaßt vorzugsweise ein Material, das beim Inkontakt kommen mit den gepreßten und/oder nicht-gepreßten, nicht einkapselnden Anteilen innerhalb von vorzugsweise weniger als 15 min, besonders bevorzugt von weniger als 10 min, ganz besonders bevorzugt von weniger als 5 min und 10 am meisten bevorzugt von weniger als 60 s, fest wird. Die Überzugsschicht ist vorzugsweise wasserlöslich. Bevorzugte Überzugsschichten umfassen Materialien, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Fettsäuren, Alkoholen, Diolen, Estern und Ethern, Adipinsäure, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyessigsäure, Polyethylenglycol (PEG) und Mischungen davon. Bevorzugte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren enthalten vorzugsweise eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren enthalten mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 6, ganz besonders bevorzugt mindestens 8 und am meisten bevorzugt 8 bis 13 Kohlenstoffatome. Zu bevorzugten Dicarbonsäuren gehören Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Tridecandicarbonsäure und Mischungen davon. Bevorzugte Fettsäuren sind solche, die eine Kohlenstoffkettenlänge von C12 bis C22, besonders bevorzugt von C18 bis C22, aufweisen. Die Überzugsschicht kann vorzugsweise auch ein Zerlegungsmittel 15 enthalten. Wenn die Überzugsschicht vorhanden ist, macht sie im allgemeinen mindestens etwa 0,05 %, vorzugsweise mindestens etwa 0,1 %, besonders bevorzugt mindestens etwa 1 %, ganz besonders bevorzugt mindestens etwa 2 % oder sogar mindestens etwa 5 % der Reinigungsmittel-Tablette aus. Wenn es sich jedoch bei der Reinigungsmittel-Tablette um eine Zusammensetzung für das automatische Geschirrspülen handelt, ist es bevorzugt, daß 20 der Überzug keine Fettsäure ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform kann die Überzugsschicht die Reinigungsmittel-Tablette einkapseln. Bei dieser Ausführungsform liegt die Überzugsschicht in einer Menge von mindestens etwa 4 %, besonders bevorzugt von mindestens etwa 5 %, am meisten bevorzugt von mindestens etwa 10 %

- 5 der Reinigungsmittel-Tablette vor.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die gepreßten und/oder nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteile und/oder die Überzugsschicht zusätzlich ein Zerlegungsmittel. Das Zerlegungsmittel kann ein Desintegrationsmittel oder ein Brausemittel sein. Zu geeigneten Desintegrationsmitteln gehören Agentien, die beim Kontakt mit Wasser aufquellen oder das Einströmen und/oder Ablaufen von Wasser erleichtern durch Bildung von Kanälen in den gepreßten und/oder nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteilen. Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet ist jedes bekannte Desintegrationsmittel oder Brausemittel, das für die Verwendung für Wasch- oder Geschirrspül-Zwecke geeignet ist. Zu geeigneten Desintegrationsmitteln gehören Stärke, Stärke-Derivate, Alginate, Carboxymethylcellulose (CMC), Polymere auf Cellulose-Basis, Natriumacetat, Aluminiumoxid. Zu geeigneten Brausemitteln gehören solche, die beim Kontakt mit Wasser ein Gas bilden. Geeignete Brausemittel können sein Sauerstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid entwickelnde Verbindungen. Beispiele für bevorzugte Brausemittel können ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Perborat, Percarbonat, Carbonat, Bicarbonat und Carbonsäuren, wie Citronensäure oder Maleinsäure.

25 Ein Vorteil der Einarbeitung eines Zerlegungsmittels in die erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette sind die Transport-, Lagerungs- und Handhabungs-Vorteile, die erzielt werden können durch Erhöhung der Härte der Reinigungsmittel-Tablette, ohne daß die Reinigungswirksamkeit in nachteiliger Weise beeinflußt wird.

30 Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann zusätzlich ein Trocknungsmittel enthalten. Es kann jedes konventionelle Trocknungsmittel verwendet

werden (vgl. das Lehrbuch von Vogel "Practical Organic Chemistry", 5. Auflage (1989), Longman Scientific & Technical, S. 165-168, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Beispiele für geeignete Trocknungsmittel sind wasserfreies CaSO_4 , wasserfreies Na_2SO_4 , Calciumchlorid, Natriumsulfit und MgSO_4 .

- 5 Die Auswahl von geeigneten Trocknungsmitteln kann von dem End-Verwendungszweck der Tablette abhängen. Ein Trocknungsmittel für eine Reinigungsmittel-Tablette für eine automatische Geschirrspül-Zusammensetzung für niedrige Temperaturen ist vorzugsweise Natriumsulfit oder Calciumchlorid, es kann aber auch wasserfreies CaSO_4 für höhere Temperaturen verwendet werden. Wenn sie vorhanden sind, sind die Trocknungsmittel in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 7 Gew.-%, vorhanden.
- 10
- 15 Wenn der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Gel ist, das fixiert ist an oder angeordnet ist in einer Vertiefung (Hohlform) in dem gepreßten Festkörperanteil der Reinigungsmittel-Tablette, kann der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil zusätzlich ein Verdickungssystem neben dem mindestens einen aktiven Reinigungsmittel enthalten.
- 20 Wenn der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Gel ist, kann er feste Komponenten enthalten, die innerhalb des Gels dispergiert oder suspendiert sind. Die festen Komponenten unterstützen die Kontrolle der Viskosität der Gelbildung in Kombination mit dem Verdickungssystem. Falls vorhanden, enthält der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil in der Regel mindestens etwa 15 % feste Komponenten, besonders bevorzugt mindestens etwa 30 % feste Komponenten und am meisten bevorzugt mindestens etwa 40 % feste Komponenten. Wegen der Pumpbarkeit und anderer Verarbeitungseigenschaften enthält der erfindungsgemäße nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil jedoch in der Regel nicht mehr als etwa 90 % feste Bestandteile, wenn er in Form eines Gels vorliegt.
- 25
- 30

Verdickungssystem

Wie bereits weiter oben angegeben, enthält die erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette in dem nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil ein

- 5 Verdickungssystem, wenn es sich dabei um ein Gel handelt, um dem Gelanteil die geeignete Viskosität oder Verdickung zu verleihen. Das Verdickungssystem umfaßt in der Regel ein nicht-wäßriges flüssiges Verdünnungsmittel und ein organisches oder polymeres Gelbildungs-Additiv.

10 a) Flüssiges Verdünnungsmittel

Der hier verwendete Ausdruck "Verdünnungsmittel" bezeichnet den flüssigen Anteil des Verdickungssystems. Obgleich einige der wesentlichen und/oder optionalen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sich

- 15 tatsächlich in der das "Verdünnungsmittel" enthaltende Phase lösen können, können andere Komponenten als teilchenförmiges Material vorliegen, das innerhalb der das "Verdünnungsmittel" enthaltenden Phase vorliegt. Der hier verwendete Ausdruck "Verdünnungsmittel" bedeutet nicht notwendigerweise, daß das Lösungsmittel-Material tatsächlich alle der Reinigungsmittel-
- 20 Zusammensetzung zugesetzten Komponenten auflösen kann. Zu geeigneten Verdünnungsmittel-Typen, die in den nicht-wäßrigen Verdickungssystemen verwendet werden können, gehören Alkylenglycol-mononiedrigalkylether, Propylenglycole, ethoxyliertes oder propoxyliertes Ethylen oder Propylen, Glycerinester, Glycerintriaceetat, Polyethylenglycole mit einem niedrigen Molekulargewicht, Methylester und Amide mit einem niedrigen Molekulargewicht und dgl.

- 30 Ein bevorzugter Typ eines nicht-wäßrigen Verdünnungsmittels für die erfindungsgemäße Verwendung umfaßt die Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C₂-C₃-alkylenglycol-mono-C₂-C₆-alkylether. Zu spezifischen Beispielen für diese Verbindungen gehören Diethylenglycol-monobutylether, Tetraethylenglycol-monobutylether, Dipropylenglycol-monoethylether und Dipropylenglycol-

29.10.99
25

monobutylether. Diethylenglycol-monobutylether und Dipropylenglycol-monobutylether sind besonders bevorzugt. Verbindungen dieses Typs sind im Handel erhältlich unter den Handelsbezeichnungen Dowanol, Carbitol und Cello-solve.

5

Ein anderer bevorzugter Typ eines nicht-wässrigen Verdünnungsmittels, das erfindungsgemäß verwendet werden kann, umfaßt die Polyethylenglycole mit niedrigem Molekulargewicht (PEG). Bei diesen Materialien handelt es sich um diejenigen, die Molekulargewichte von mindestens etwa 150 haben. PEG mit 10 einem Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 200 bis 600 sind am meisten bevorzugt.

Noch ein anderer bevorzugter Typ des nicht-wässrigen Verdünnungsmittels umfaßt Methylester mit niederen Molekulargewicht. Bei diesen Materialien 15 handelt es sich um solche der allgemeinen Formel: $R^1-C(O)-OCH_3$, worin R^1 in dem Bereich von 1 bis etwa 18 liegt. Zu Beispielen für geeignete Methylester mit niedrigem Molekulargewicht gehören Methylacetat, Methylpropionat, Methyl-octanoat und Methyldodecanoat.

20 Das (die) verwendete(n) nicht-wässrige(n) organische(n) Verdünnungsmittel sollte(n) natürlich mit den anderen Komponenten der Zusammensetzung, z.B. den Enzymen, die in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten verwendet werden, kompatibel und nicht reaktionsfähig sein. Eine solche Verdünnungsmittel-Komponente wird im allgemeinen in einer Menge von etwa 10 bis 25 etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, verwendet. Besonders bevorzugt macht das nicht-wässrige organische Verdünnungsmittel mit niedriger Polarität etwa 20 bis etwa 50 Gew.-%, am meisten bevorzugt etwa 30 bis etwa 50 Gew.-% der Zusammensetzung aus.

30 b) Gelbildung-Additiv

DE 290 20751 U1

Wie bereits weiter oben angegeben, wird ein Gelbildungsmittel oder -additiv dem erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Verdünnungsmittel zugesetzt, um das Verdickungssystem zu vervollständigen. Für die Bildung des Gels, das für eine ausreichende Phasenstabilität und akzeptable rheologische Eigenschaften des

- 5 nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils erforderlich ist, liegt das organische Gelbildungsmittel im allgemeinen in einem Verhältnis von Verdünnungsmittel zu Gelbildungsmittel in dem Verdickungssystem vor, das in der Regel in dem Bereich von etwa 99:1 bis etwa 1:1 liegt. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis in dem Bereich von etwa 19:1 bis etwa 4:1.

10

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Gelbildungsmittel werden ausgewählt aus Rizinusöl-Derivaten, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Sorbiten und verwandten organischen thixotropen Mitteln, organischen Tonen, Cellulose und Cellulose-Derivaten, Pluronics, Stearaten und Stearat-Derivaten, einer Zuk-

- 15 ker/Gelatine-Kombination, Stärken, Glycerin, organischen Säureamiden wie N-Lauryl-L-glutaminsäure-di-n-butylamid und Mischungen davon.

Die bevorzugten Gelbildungsmittel sind Rizinusöl-Derivate. Rizinusöl ist ein in der Natur vorkommendes Triglycerid, das aus den Samenkörnern von Ricinus

- 20 Communis gewonnen wird, einer Pflanze, die in den meisten tropischen und subtropischen Gebieten wächst. Der primäre Fettsäureanteil in dem Rizinusöltriglycerid ist Rizinolsäure (12-Hydroxyölsäure). Sie macht etwa 90 % des Fettsäureanteils aus. Der Rest besteht aus Dihydroxystearinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Ölsäure-, Linolsäure-, Linolensäure- und Eicosansäure-25 Resten. Durch Hydrierung des Öls (beispielsweise mit Wasserstoff unter Druck) werden die Doppelbindungen in den Fettsäure-Resten in Einfachbindungen umgewandelt, so daß das Öl "gehärtet" wird. Die Hydroxylgruppen werden durch diese Reaktion nicht angegriffen.

- 30 Das resultierende hydrierte Rizinusöl enthält deshalb durchschnittlich etwa drei Hydroxylgruppen pro Molekül. Es wird angenommen, daß die Anwesenheit dieser drei Hydroxylgruppen zu einem großen Teil zu den außergewöhnli-

chen Struktur-Eigenschaften beiträgt, die dem nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil verliehen werden, verglichen mit ähnlichen flüssigen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen, die kein Rizinusöl mit Hydroxylgruppen in ihren Fettsäureketten enthalten. Für die Verwendung in den erfindungsgemäß 5 Zusammensetzungen sollte das Rizinusöl bis zu einer Iodzahl von weniger als etwa 20, vorzugsweise von weniger als etwa 10, hydriert sein. Die Iodzahl ist ein Maß für den Grad der Unsatigung des Öls und sie wird bestimmt nach dem "Wijis-Verfahren", das im Stand der Technik allgemein bekannt ist. Nicht-hydriertes Rizinusöl hat eine Iodzahl von etwa 80 bis 90.

10

Hydriertes Rizinusöl ist ein im Handel erhältliches Produkt, das in verschiedenen Sorten unter dem Warenzeichen CASTORWAX.RTM. von der Firma NL Industries, Inc., Highstown, New Jersey, vertrieben wird. Andere geeignete hydrierte Rizinusöl-Derivate sind Thixcin R, Thixcin E, Thixatrol ST, Perchem 15 R und Perchem ST, hergestellt von der Firma Rheox, Laporte. Besonders bevorzugt ist Thixatrol ST.

20 Polyethylenglycole haben, wenn sie als Gelierungsmittel anstatt als Lösungsmittel verwendet werden, ein Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 2000 bis etwa 30 000, vorzugsweise von etwa 4000 bis etwa 12 000, besonders bevorzugt von etwa 6000 bis etwa 10 000.

Zu bevorzugten Cellulose und Cellulose-Derivaten, wenn sie erfindungsgemäß 25 verwendet werden, gehören (i) Celluloseacetat und Celluloseacetatphthalat (CAP); (ii) Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC); (iii) Carboxymethylcellulose (CMC); und Mischungen davon. Das Hydroxypropylmethylcellulose-Polymer hat vorzugsweise ein zahldurchschnittliches Molekulargewicht von etwa 50 000 bis 125 000 und eine Viskosität einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei 25°C (ADTMD2363) von etwa 50 000 bis etwa 100 000 cP. Ein besonders bevorzugtes Hydroxypropylcellulose-Polymer ist Methocel® J75MS-N, dessen 30 2,0 gew.-%ige wäßrige Lösung bei 25°C eine Viskosität von etwa 75 000 cP hat.

Der Zucker kann irgendein Monosaccharid (z.B. Glucose), Disaccharid (z.B. Saccharose oder Maltose) oder Polysaccharid sein. Der am meisten bevorzugte Zucker ist die üblicherweise erhältliche Saccharose. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann Gelatine vom Typ A oder Typ B verwendet werden.

5 den, die beispielsweise von der Firma Sigma erhältlich ist. Die Gelatine vom Typ A ist bevorzugt, da sie eine höhere Stabilität unter alkalischen Bedingungen aufweist als der Typ B. Die bevorzugte Gelatine weist auch eine Bloom-Festigkeit zwischen 65 und 300, am meisten bevorzugt zwischen 75 und 100, auf.

10

Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil der Erfindung kann eine Vielzahl von weiteren Komponenten zusätzlich zu dem weiter oben beschriebenen Verdickungsmittel und dem weiter unten im Detail beschriebenen Reinigungsmittel-Wirkstoff enthalten. Komponenten wie Parfüms und Farbstoffe 15 können ebenso enthalten sein wie Quellmittel/Adsorptionsmittel, beispielsweise Carboxymethylcellulosen und Stärken, um die Adsorption von überschüssigem Verdünnungsmittel oder die Auflösung oder das Aufbrechen des nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils in der Waschflüssigkeit zu unterstützen. Außerdem können Härte-Modifizierungsmittel dem Verdickungssystem 20 einverleibt werden, um die Härte des Gels gewünschtenfalls einzustellen. Diese Härte-Kontrollmittel werden in der Regel ausgewählt aus verschiedenen Polymeren und Polyethylenglycolen, und wenn sie enthalten sind, werden sie in der Regel in Mengen von weniger als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels in 25 dem Verdickungssystem, verwendet. So können beispielsweise Härter, z.B. ein PEG mit hohem Molekulargewicht, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 200 000 oder möglicherweise mit einem noch höheren Molekulargewicht zugegeben werden, um die Härtungszeit des nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils zu verkürzen. Alternativ können was- 30 serlösliche polymere Materialien, beispielsweise Polyethylenglycol mit niedrigem Molekulargewicht, der Vertiefung (Hohlform) zugeführt werden zur Bildung einer Zwischen-Sperrsicht, bevor der nicht-gepreßte, nicht-

29.10.99
29

einkapselnde Anteil zugegeben werden, wenn es sich dabei um ein Gel handelt. Dadurch werden das Abkühlen und die Aushärtung des Gels durch das Aufschmelzen/Mischen des wasserlöslichen polymeren Materials, wenn das Gel der mindestens einen Vertiefung (Hohlform) zugeführt wird, beschleunigt.

5 Außerdem kann die Zwischenschicht als Sperrsicht fungieren, die verhindert, daß Komponenten aus dem Gel sich mit dem gepreßten Anteil mischen oder in diesen austreten (ausbluten).

Durch Zugabe eines alkalischen Materials, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid,

10 kann die Aushärtung des nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils, wenn es sich dabei um ein Gel handelt, ebenfalls beschleunigt werden. Vorzugsweise werden diese alkalischen Materialien der Vertiefung (Hohlform) zugesetzt, bevor das Gel zugegeben wird. Bei anderen Systemen kann das alkalische Material aber auch der Gel-Zusammensetzung zugesetzt werden. Diese alkalischen Materialien haben auch den Vorteil, daß sie als zusätzliche Alkalinitätsquelle fungieren, die sich langsamer auflöst und damit einen minimalen Einfluß auf ein Brausesystem, das in dem nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil vorhanden sein kann, hat und dennoch die Alkalinität der Waschflüssigkeit erhöht.

15

Wenn es sich um ein Gel handelt, ist der nicht-preßte, nicht einkapselnde Anteil der Erfindung so formuliert, daß das Gel ein pumpbares, fließfähiges Gel bei geringfügig erhöhten Temperaturen von etwa 30°C oder höher ist, das eine erhöhte Flexibilität ermöglicht bei der Herstellung der Reinigungsmittel-

20

Tablette, das jedoch bei Umgebungstemperaturen hochviskos wird oder aushärtet, so daß das Gel in der Position in mindestens einer Vertiefung (Hohlform) in dem gepreßten Festkörper-Anteil der Reinigungsmittel-Tablette während des Versands und während der Handhabung der Reinigungsmittel-Tablette verbleibt. Eine solche Aushärtung des nicht-preßten, nicht-

25

einkapselnden Anteil kann beispielsweise erzielt werden (i) durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb der Fließtemperatur des Gels; (ii) durch Verdampfen des Verdünnungsmittels oder (iii) durch Polymerisieren des Gelie-

DE 296 237 51 U1

29.10.99
30

rungsmittels. Vorzugsweise ist der Gelanteil so formuliert, daß das Gel in ausreichendem Maße aushärtet, so daß die maximale Kraft, die erforderlich ist, um eine Sonde in die Vertiefung (Hohlform) zu stoßen, vorzugsweise in dem Bereich von etwa 0,5 N bis twa 40 N liegt. Diese Kraft kann charakterisiert

- 5 werden durch Messen der maximalen Kraft, die erforderlich ist, um eine Sonde, die mit einem Kraftmeßgerät ausgestattet ist, eine festgelegte Strecke in das Gel hineinzustoßen. Der festgelegte Abstand kann zwischen 40 und 80 % der Gesamtiefe des Gels liegen. Diese Kraft kann gemessen werden mittels einer QTS 25-Testvorrichtung unter Verwendung einer Sonde mit einem Durchmesser von 5 mm. Typische Kräfte, die dabei gemessen werden, liegen in dem Bereich von 1N bis 25N.
- 10

Außerdem ist es bevorzugt, daß dann, wenn eine 48 Stunden alte Tablette bei Umgebungs-Bedingungen 10 Minuten lang, besonders bevorzugt 30 min lang

- 15 oder ganz besonders bevorzugt 2 h lang umgedreht wird, der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil nicht tropft oder sich nicht von dem gepräßten Festkörper-Anteil trennt.

Reinigungsmittel-Wirkstoffe

- 20
- Der gepräßte Anteil der hier beschriebenen Reinigungsmittel-Tabletten wird hergestellt durch Pressen einer Zusammensetzung von aktiven Reinigungsmittel-Komponenten. Eine geeignete Zusammensetzung kann eine Vielzahl von unterschiedlichen aktiven Reinigungsmittel-Komponenten umfassen, beispielsweise Builder-Verbindungen, Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Alkalinitätsquellen, Färbemittel, Parfüm, Kalkseifen-Dispergiermittel, organische polymere Verbindungen einschließlich polymerer Farbübertragungs-Inhibierungsagentien, Kristallwachstums-Inhibitoren, Schwermetallionen-Sequestriermittel, Metallionensalze, Enzym-Stabilisatoren, Korrosions-Inhibitoren, Schaumbildungs-Suppressoren, Lösungsmittel, Textilweichmacher, optische Aufheller und hydrotrope Agentien.
- 25
- 30

Sowohl der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) als auch der gepreßte Anteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tablette enthalten mindestens einen Reinigungsmittel-Wirkstoff. Der (die) nicht-gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) enthält (enthalten) in der Regel Reinigungsmittel-Wirkstoffe, wie Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Brausemittel, Silberpflegemittel, Builder-Verbindungen und dgl. Der gepreßte Anteil enthält in der Regel Reinigungsmittel-Wirkstoffe, wie Builder-Verbindungen, Tenside, Silicate, pH-Kontrollmittel oder -Puffer, Enzyme und Bleichmittel. Nachstehend werden die erfindungsgemäß verwendbaren Reinigungsmittel-Wirkstoffe beschrieben.

10

Tenside

Tenside sind bevorzugte aktive Reinigungsmittel-Komponenten der hier beschriebenen Zusammensetzungen. Geeignete Tenside werden ausgewählt aus anionischen, kationischen, nicht-ionischen, ampholytischen und zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon. Automatische Geschirrspülmaschinen-Produkte sollten wenig schäumen und deshalb muß die Schaumbildung des Tensid-Systems für die Verwendung in Geschirrspül-Verfahren unterdrückt werden oder, besonders bevorzugt, ein wenig schäumendes System, in der Regel mit nicht-ionischem Charakter, sein. Die Schaumbildung, die durch Tensid-Systeme verursacht wird, die in Waschreinigungs-Verfahren verwendet werden, braucht nicht in dem gleichen Umfang unterdrückt zu werden wie dies beim Geschirrspülen erforderlich ist.

25 Eine typische Aufzählung von anionischen, nicht-ionischen, ampholytischen und zwitterionischen Klassen und Species dieser Tenside ist in dem US-Patent 3 929 678 (Laughlin und Heuring, veröffentlicht am 30. Dezember 1975) angegeben. Eine Liste von geeigneten kationischen Tensiden ist in dem US-Patent 4 259 217 (Murphy, veröffentlicht am 31. März 1981) angegeben.

30 Eine Liste von Tensiden, die in der Regel in automatischen Geschirrspül-Reinigungsmittel-Zusammensetzungen enthalten sind, ist beispielsweise in

EP-A-0 414 549 und in den PCT-Patentanmeldungen WO 93/08876 und WO 93/08874 angegeben.

Reinigende Tenside, die in den vollständig formulierten erfindungsgemäß

5 Reinigungsmittel-Zusammensetzungen enthalten sind, machen mindestens 0,01 %, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 50 % des Gewichts der Reinigungsmittel-Zusammensetzung aus, je nach den speziell verwendeten Tensiden und je nach den gewünschten Effekten. Bei einer stark bevorzugten Ausführungsform macht das reinigende Tensid etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung aus.

10

Das reinigende Tensid kann nicht-ionisch, anionisch, ampholytisch, zwitterionisch oder kationisch sein. Es können auch Mischungen dieser Tenside verwendet werden. Bevorzugte Reinigungsmittel-Zusammensetzungen enthalten

15 anionische reinigende Tenside oder Mischungen von anionischen Tensiden mit anderen Tensiden, insbesondere nicht-ionischen Tensiden.

Nicht-ionische Tenside

20 Besonders bevorzugte Tenside in den bevorzugten erfindungsgemäß automatischen Geschirrspül-Zusammensetzungen (ADD) sind wenig schäumende nicht-ionische Tenside (LFNI). Die LFNI können in Mengen von 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt von etwa 0,25 bis etwa 4 Gew.-% vorliegend. Die LFNI werden in

25 der Regel in ADD verwendet aufgrund der verbesserten Wasserfilmbildungswirkung (insbesondere bei Glas), die sie dem ADD-Produkt verleihen. Sie umfassen auch polymere Nicht-Silicon-, Nicht-Phosphat-Materialien, wie sie weiter unten erläutert werden, die bekannt dafür sind, daß sie Lebensmittelresten, die beim automatischen Geschirrspülen auftreten, entschäumen.

30

Zu bevorzugten LFNI gehören nicht-ionische alkoxylierte Tenside, insbesondere Ethoxylate, die von primären Alkoholen abgeleitet sind, und Mischungen

derselben mit komplizierteren Tensiden, beispielsweise den Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen(PO/EO/PO)-Umkehr-Blockpolymeren. Die Tenside vom PO/EO/PO-Polymer-Typ sind allgemein dafür bekannt, daß sie eine Schaum unterdrückende oder entschäumende Wirkung haben, insbesondere verglichen mit den üblichen Lebensmittel-Schmutzkomponenten, wie Eiern.

Die Erfindung umfaßt bevorzugte Ausführungsformen, in denen LFNI vorhanden ist und worin diese Komponente bei etwa 35°C (95°F), besonders bevorzugt bei etwa 25°C (77°F) fest ist. Zur Erleichterung der Herstellung haben die bevorzugten LFNI einen Schmelzpunkt zwischen etwa 25°C und etwa 60°C (77-140°F), besonders bevorzugt zwischen etwa 26,6 und 43,3°C (80-110°F).

Bei einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem LFNI um ein ethoxyliertes Tensid, das aus der Reaktion zwischen einem Monohydroxyalkohol oder Alkylphenol mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen und etwa 6 bis etwa 15 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol oder Alkylphenol, berechnet als Durchschnittswert, stammt.

Ein besonders bevorzugtes LFNI ist abgeleitet von einem geradkettigen Fetalkohol, der etwa 16 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält (C₁₆-C₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol, der mit durchschnittlich etwa 6 bis etwa 15 mol, vorzugsweise etwa 7 bis etwa 12 mol und am meisten bevorzugt etwa 7 bis etwa 9 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol kondensiert worden ist. Vorzugsweise hat das auf diese Weise gewonnene ethoxylierte nicht-ionische Tensid eine enge Ethoxylat-Verteilung, verglichen mit dem Durchschnitt.

Das LFNI kann gegebenenfalls Propylenoxid in einer Menge von bis zu etwa 15 Gew.-% enthalten. Andere bevorzugte LFNI-Tenside können nach Verfahren hergestellt werden, wie sie in dem US-Patent 4 223 163 (Builloty, veröffentlicht am 16. September 1980) beschrieben sind, auf dessen Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Bei besonders bevorzugten ADD, in denen das LFNI vorhanden ist, wird Ge-
brauch gemacht von ethoxyliertem Monohydroxyalkohol oder Alkylphenol und
sie enthalten zusätzlich eine Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymer-

5 Verbindung, wobei der ethoxylierte Monohydroxyalkohol- oder Alkylphenol-
Anteil des LFNI etwa 20 bis etwa 100 %, vorzugsweise etwa 30 bis etwa 70 %
des gesamten LFNI ausmacht.

Zu geeigneten Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Block-Ppolymer-Verbindun-

10 gen, die den weiter oben beschriebenen Anforderungen genügen, gehören
diejenigen auf Basis von Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethyl-
olpropan und Ethylendiamin als reaktive Initiator-Wasserstoff-Verbindung.
Polymere Verbindungen, die durch aufeinanderfolgende Ethoxylierung und
Propoxylierung von Initiator-Verbindungen mit einem einzelnen reaktiven
15 Wasserstoffatom hergestellt worden sind, wie aliphatische C₁₂₋₁₈-Alkohole, er-
geben im allgemeinen keine zufriedenstellende Schaumkontrolle in den erfin-
dungsgemäßen ADD. In den erfindungsgemäßen ADD-Zusammensetzungen
geeignet sind bestimmte der Block-Polymer-Tensid-Verbindungen mit der Be-
zeichnung PLURONIC® und TETRONIC® der Firm BASF-Wyandotte Corp.,
20 Wyandotte, Michigan.

Ein besonders bevorzugtes LFNI enthält etwa 40 bis etwa 70 % einer Polyoxy-
propylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymer-Mischung, die zu et-
wa 75 Gew.-% der Mischung aus einem Umkehr-Block-Copolymer von Po-

25 lyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 mol Ethylenoxid und 44 mol Propy-
lenoxid und etwa 25 Gew.-% der Mischung aus einem Block-Copolymer von
Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthal-
tend 99 mol Propylenoxid und 24 mol Ethylenoxid pro mol Trimethylolpropan,
besteht.

30

Geeignet für die Verwendung als LFNI in den ADD-Zusammensetzungen sind
solche LFNI, die verhältnismäßig niedrige Trübungspunkte und ein hohes Hy-

29.10.99
35

drophilie-Lipophilie-Gleichgewicht (HLB) aufweisen. Die Trübungspunkte von 1 %igen Lösungen in Wasser liegen in der Regel unter etwa 32°C und vorzugsweise unter beispielsweise 10°C zur Erzielung einer optimalen Kontrolle der Schaumbildung über den vollen Bereich der Wasser-Temperaturen.

5

Zu LFNI, die ebenfalls verwendet werden können, gehören diejenigen nicht-ionischen POLY-TERGENT® SLF-18-Tenside der Firma Olin Corp. und beliebige biologisch abbaubare LFNI, welche die obengenannten Schmelzpunkts-Eigenschaften haben.

10

Diese und andere nicht-ionische Tenside sind im Stand der Technik allgemein bekannt und näher beschrieben in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage, Band 22, Seiten 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

15

Bevorzugt sind ADD-Zusammensetzungen, die gemischte Tenside enthalten, mit denen die Schaumbildung (in Abwesenheit eines Silicon-Schaumbildungskontrollmittels) weniger als 5,1 cm (2 inches), vorzugsweise weniger als 2,54 cm (1 inch) beträgt, bestimmt nach den nachstehenden Angaben.

20

Die für diese Messungen geeigneten Vorrichtungen sind: ein Whirlpool-Geschirrspüler (Modell 900) ausgestattet mit einer klaren Plexiglastür, IBM-Computer für die Datensammlung mit Labview und Excel Software, ein Abstands-Sensor (Newark Corp. - Modell 95F5203) unter Verwendung eines

25 SCXI Interface und ein Kunststoff-Lineal.

Die Daten werden wie folgt gesammelt: der Abstandssensor wird an dem unteren Geschirrspüler-Gestell auf einer Metallklammer fixiert. Der Sensor ist nach unten ausgerichtet auf den sich drehenden Geschirrspüler-Arm auf dem Boden
30 der Vorrichtung (Abstand etwa 2 cm von dem sich drehenden Arm). Jeder Durchgang des sich drehenden Arms wird gemessen durch den Abstandssensor und aufgezeichnet. Die von dem Computer aufgezeichneten Impulse wer-

DE 290 20 751 U1

den in Umdrehungen pro Minute (UpM) des Bodenarms umgewandelt durch Auszählen der Impulse über einen Zeitraum von 30 s. Die Geschwindigkeit der Armumdrehung ist direkt proportional zur Menge des Schaums in der Vorrichtung und in der Geschirrspüler-Pumpe (d.h. je mehr Schaum erzeugt wird, um 5 so langsamer dreht sich der Arm).

Das Kunststoff-Lineal wird an dem Bodengestell des Geschirrspülers befestigt und erstreckt sich zum Boden der Vorrichtung. Am Ende des Waschzyklus wird die Höhe des Schaums gemessen unter Verwendung des Kunststoff-10 Lineals (das durch die klare Tür betrachtet wird) und als Schaumhöhe aufgezeichnet.

Das nachfolgende Verfahren wird angewendet zur Bewertung der ADD-Zusammensetzungen in bezug auf die Schaumbildung sowie zur Bewertung 15 der Nützlichkeit der nicht-ionischen Tenside (zur getrennten Bewertung des nicht-ionischen Tensids wird eine Basis-ADD-Formulierung, beispielsweise ein Kaskaden-Pulver, zusammen mit den nicht-ionischen Tensiden verwendet, die in Glasphiolen getrennt der Geschirrspülmaschine zugesetzt werden).
20 Zuerst wird die Maschine mit Wasser gefüllt (Einstellung des Wassers auf die geeignete Temperatur und die geeignete Härte) und bis zum Spülgang laufen gelassen. Die UpM werden während des Cyclus (etwa 2 min) ohne Zugabe eines ADD-Produkts (oder von Tensiden) überwacht (eine Qualitätskontrollprüfung, um sicherzustellen, daß die Maschine richtig funktioniert). Wenn sich die 25 Maschine zur Durchführung des Waschzyklus zu füllen beginnt, wird das Wasser erneut in bezug auf Temperatur und Härte eingestellt und dann wird das ADD-Produkt am Boden der Maschine zugegeben (im Falle der getrennten Bewertung von Tensiden wird die ADD-Basis-Formulierung zuerst in den Boden der Maschine zugegeben, dann werden die Tenside zugegeben, indem 30 man die das Tensid enthaltenden Glasphiolen umgekehrt auf das obere Gestell der Maschine legt). Die Umdrehungszahl wird dann während des Waschzyklus überwacht. Am Ende des Waschzyklus wird die Schaumhöhe unter

29.10.99
37

Verwendung des Kunststoff-Lineals aufgezeichnet. Die Maschine wird erneut mit Wasser gefüllt (zur Einstellung des Wassers auf die geeignete Temperatur und die geeignete Härte) und einen weiteren Spülzyclus laufen gelassen. Die Umdrehungszahl wird während dieses Cyclus überwacht.

5

Für die erste Spülung, den Hauptwaschgang und die Schlußspülung wird die durchschnittliche Umdrehungszahl errechnet. Der Prozentsatz des Umdrehungszahl-Wirkungsgrades wird dann errechnet durch Dividieren der durchschnittlichen Umdrehungszahl für die Test-Tenside durch die durchschnittliche

10 Umdrehungszahl für das Kontroll-System (Basis-ADD-Formulierung ohne ein nicht-ionisches Tensid). Die Umdrehungszahl-Wirkungsgrad- und Schaumhöhen-Messungen werden dazu verwendet, das gesamte Schaumbildungsprofil des Tensids zu ermitteln.

15 Nicht-ionisches ethoxyliertes Alkohol-Tensid

Die Alkylethoxylat-Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 25 mol Ethylenoxid sind für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet.

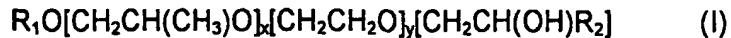
Die Alkylkette des aliphatischen Alkohols kann entweder gerade (unverzweigt)

20 oder verzweigt, primär oder sekundär sein und im allgemeinen 6 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweisen, mit 2 bis 10 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol.

25 Mit Endgruppen versehenes Alkylalkoxylat-Tensid

Ein geeignetes, mit Endgruppen versehenes Alkylalkoxylat-Tensid sind die poly(oxyalkylierten) Alkohole mit Epoxy-Endgruppen, dargestellt durch die Formel:

30



DE 290 23751 U1

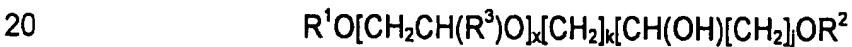
worin R_1 einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen; R_2 einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen; x eine ganze Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise von 1; und y eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 15, vorzugsweise von mindestens 20, darstellen.

5 Das Tensid der Formel (I) enthält vorzugsweise mindestens 10 Kohlenstoffatome in der terminalen Epoxideinheit $[CH_2CH(OH)R_2]$. Geeignete Tenside der

10 Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung sind die nicht-ionischen Tenside POLY-TERGENT® SLF-18B der Firma Olin Corporation, wie beispielsweise in WO 94/22800, publiziert am 13. Oktober 1994, von der Firma Olin Corporation beschrieben.

15 **Mit Ether-Endgruppen versehene poly(oxyalkylierte) Alkohole**

Zu bevorzugten Tensiden für die erfindungsgemäße Verwendung gehören mit Ether-Endgruppen versehene poly(oxyalkylierte) Alkohole der Formel:



worin R^1 und R^2 lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; R^3 H oder einen linearen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen; x eine ganze Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis 30, wobei dann, wenn $x \geq 2$, R^3 für gleiche oder unterschiedliche Reste stehen kann, und k und j ganze Zahlen mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 5, darstellen.

30 R^1 und R^2 stehen vorzugsweise für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Reste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen am mei-

sten bevorzugt sind. H oder ein linearer aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen ist für R³ am meisten bevorzugt. Vorzugsweise steht x für eine ganze Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 15.

5

Wie vorstehend angegeben, können dann, wenn bei bevorzugten Ausführungsformen x größer als 2 ist, die Reste R³ gleich oder verschieden sein. Das heißt, R³ kann variieren zwischen den Alkylenoxid-Einheiten, wie sie vorstehend beschrieben worden sind. Wenn beispielsweise x = 3, kann R³ ausgewählt werden aus Ethylenoxy(EO) oder Propylenoxy(PO) und es kann variieren in der Reihenfolge (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO); (EO)(EO)(EO); (PO)(EO)(PO); (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Natürlich ist die ganze Zahl 3 nur beispielhaft gewählt und die Variation kann viel größer sein mit einer höheren ganzen Zahl für x und sie kann beispielsweise umfassen viele (EO)-Einheiten und eine viel geringere Anzahl von (PO)-Einheiten.

Zu besonders bevorzugten Tensiden, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, gehören solche, die einen niedrigen Trübungspunkt von weniger als 20°C haben. Diese Tenside mit niedrigem Trübungspunkt können dann zusammen mit einem Tensid mit einem hohen Trübungspunkt, wie nachstehend im Detail beschrieben, zur Erzielung besserer Fettreinigungs-Wirkungen verwendet werden.

Die am meisten bevorzugten poly(oxyalkylierten) Alkohol-Tenside mit Ether-Endgruppen sind diejenigen, in denen k = 1 und j = 1, so daß die Tenside die Formel haben:



30 worin R¹, R² und R³ wie oben definiert sind und x für eine ganze Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und besonders bevorzugt von 6 bis 18, steht. Am meisten bevorzugt sind Tenside,

29.10.98
40

worin R¹ und R² in dem Bereich von 9 bis 14 Kohlenstoffatomen liegen, R³ für H steht, das Ethylenoxy bildet, und x in dem Bereich von 6 bis 15 liegt.

Die poly(oxyalkylierten) Alkohol-Tenside mit Ether-Endgruppen umfassen drei generelle Komponenten, nämlich einen linearen oder verzweigten Alkohol, ein Alkylenoxid und eine Alkylether-Endgruppe. Die Alkylether-Endgruppe und der Alkohol dienen als hydrophober, öllöslicher Teil des Moleküls, während die Alkylenoxidgruppe den hydrophilen, wasserlöslichen Teil des Moleküls bildet.

5 10 15 20 25 30

10 Diese Tenside weisen signifikante Verbesserungen in bezug auf Detachier- und Filmbildungs-Eigenschaften und die Entfernung von fettigem Schmutz auf, wenn sie zusammen mit Tensiden mit hohem Trübungspunkt verwendet werden, verglichen mit konventionellen Tensiden.

15 Allgemein gilt, daß die erfindungsgemäß poly(oxyalkylierten) Alkohol-Tenside mit Ether-Endgruppen hergestellt werden können durch Umsetzung eines aliphatischen Alkohols mit einem Epoxid unter Bildung eines Ethers, der dann mit einer Base umgesetzt wird unter Bildung eines zweiten Epoxids. Das zweite Epoxid wird dann mit einem alkoxylierten Alkohol umgesetzt unter Bildung der erfindungsgemäß neuen Verbindungen. Beispiele für Verfahren zur Herstellung der poly(oxyalkylierten) Alkohol-Tenside mit Ether-Endgruppen werden nachstehend beschrieben.

Herstellung eines C_{12/14}-Alkylglycidylethers

25 Ein C_{12/14}-Fettalkohol (100,00 g, 0,515 mol) und Zinn(IV)chlorid (0,58 g, 2,23 mmol, erhältlich von der Firma Aldrich) werden in einem 500 ml-Dreihals-Rundkolben, der mit einem Kühler, einem Argoneinlaß, einem Zugabettreiber, einem Magnetrührer und einer Innen-Temperatursonde ausgestattet ist, ver- einigt. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt. Epichlorhydrin (47,70 g, 0,515 mol, erhältlich von der Firma Aldrich) wird zugetropft, um so die Temperatur zwischen 60 und 65°C zu halten. Nach dem Rühren für eine weitere Stunde bei

29.10.99
41

60°C wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wird mit einer 50 %igen Natriumhydoridxd-Lösung (61,80 g, 0,773 mol; 50 %ig) behandelt, während mechanisch gerührt wird. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung 1,5 h lang auf 90°C erhitzt, abgekühlt und mit Hilfe von Ethanol

5 triert. Das Filtrat wird abgetrennt und die organische Phase wird mit Wasser (100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt. Die Destillation des Öls bei 100 bis 120°C (0,1 mm Hg) ergibt den Glycidylether in Form eines Öls.

10 Herstellung eines C_{12/14}-Alkyl-C_{9/11}-ether-Endgruppen-Alkohol-Tensids

Neodol® 91-8 (20,60 g, 0,0393 mol ethoxylierter Alkohol, erhältlich von der Firma Shell Chemical Co.) und Zinn(IV)chlorid (0,58 g, 2,23 mmol) werden in einem 250 ml Dreihals-Rundkolben vereinigt, der mit einem Kühler, einem Argoneinlaß, einem Zugabetrichter, einem Magnetrührer und einer Innentemperatursonde ausgestattet ist. Die Mischung wird auf 60°C erhöht, wobei zu diesem Zeitpunkt ein C_{12/14}-Alkylglycidylether (11,00 g, 0,0393 mol) über einen Zeitraum von 15 min zugetropft wird. Nach 18-stündigem Rühren bei 60°C wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem gleichen Mengen-
15 anteil Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird durch ein 2,54 cm (1 inch)-Pad Silicagel passieren gelassen, während mit Dichlormethan eluiert wird. Das Filtrat wird durch Rotationsverdampfen eingeengt und dann in einem Kugelrohrro-
20 fen (100°C, 0,5 mm Hg) gestript, wobei man das Tensid in Form eines Öls erhält.

25

Für weitere Einzelheiten über diese und andere geeignete nicht-ionische Tensi-
sides wird auf die US-Patentanmeldungen Nr. 60/054 702 (Anwalts-
Aktenzeichen 6781P), Nr. 60/054 688 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6779P) und
Nr. 60/057 025 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6780P) verwiesen, auf deren Inhalt
30 hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Nicht-ionisches ethoxyliertes/propoxyliertes Fettalkohol-Tensid

DE 298 23 751 U1

Die ethoxylierten C₆-C₁₈-Fettalkohole und die gemischten C₆-C₁₈-ethoxylierten/propoxylierten Fettalkohole sind geeignete Tenside für die erfindungsgemäße Verwendung, insbesondere wenn sie wasserlöslich sind. Als ethoxylierte

- 5 Fettalkohole bevorzugt sind die C₁₀-C₁₈-ethoxylierten Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, am meisten bevorzugt unter diesen sind die C₁₂-C₁₈-ethoxylierten Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 40. Vorzugsweise haben die gemischten ethoxylierten/propoxylierten Fettalkohole eine Alkylkettenlänge von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Ethoxylierungs-
- 10 grad von 3 bis 30 und einen Propoxylierungsgrad von 1 bis 10.

Nicht-ionische EO/PO-Kondensate mit Propylenglycol

Die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, die

- 15 durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglycol gebildet werden, sind für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet. Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 1500 bis 1800 und ist in Wasser unlöslich. Zu Beispielen für Verbindungen dieses Typs gehören bestimmte im Handel erhältliche Pluronic™-Tenside, die von der Firma BASF auf dem Markt vertrieben werden.
- 20

Nicht-ionische EO-Kondensationsprodukte mit Propylenoxid/Ethylendiamin-Addukten

- 25 Die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Produkt, das aus der Reaktion von Propylenoxid mit Ethylendiamin resultiert, sind für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet. Der hydrophobe Teil dieser Produkte besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und er hat im allgemeinen ein Molekulargewicht von 2500 bis 3000. Zu Beispielen dieses Typs vom nicht-ionischen Tensid gehören be-
- 30 stimmte der im Handel erhältlichen Tetronic™-Verbindungen, die von der Firma BASF auf den Markt gebracht werden.

Gemischtes nicht-ionisches Tensid-System

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt die

5 Reinigungsmittel-Tablette ein gemischtes nicht-ionisches Tensid-System, das mindestens ein nicht-ionisches Tensid mit niedrigem Trübungspunkt und mindestens ein nicht-ionisches Tensid mit hohem Trübungspunkt umfaßt.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Trübungspunkt" ist eine allgemein be-

10 kannte Eigenschaft von nicht-ionischen Tensiden zu verstehen, die eine Folge davon ist, daß das Tensid mit steigender Temperatur weniger löslich wird, wo- bei die Temperatur, bei der das Auftreten einer zweiten Phase sichtbar wird, als "Trübungspunkt" bezeichnet wird (vgl. "Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage, Band 22, Seiten 360-379).

15

Ein hier verwendetes nicht-ionisches Tensid mit "niedrigem Trübungspunkt" ist definiert als ein nicht-ionischer Tensid-System-Bestandteil, der einen Trü- bungspunkt von weniger als 30°C, vorzugsweise von weniger als 20°C und am meisten bevorzugt von weniger als 10°C, hat. Zu typischen nicht-ionischen

20 Tensiden mit niedrigem Trübungspunkt gehören nicht-ionische alkoxylierte Tenside, insbesondere Ethoxylate, die von einem primären Alkohol abgeleitet sind, und Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Umkehr-Block-Polymere. Diese nicht-ionischen Tenside mit niedrigem Trü- bungspunkt umfassen beispielsweise auch einen ethoxylierten-propoxylierten

25 Alkohol (z.B. Poly-Tergent® SLF18 der Firma Olin Corporation), mit Epoxy- Endgruppen versehene poly(oxyalkylierte) Alkohole (z.B. nicht-ionische Tensi- de der Poly-Tergent® SLF18B-Reihe der Firma Olin Corporation, wie sie bei- spielsweise in WO 94/22800, publiziert am 13. Oktober 1994, der Firma Olin Corporation beschrieben sind) und die mit Ether-Endgruppen versehenen po- 30 ly(oxyalkylierten) Alkohol-Tenside.

Nicht-ionische Tenside können gegebenenfalls Propylenoxid in einer Menge von bis zu 15 Gew.-% enthalten. Andere bevorzugte nicht-ionische Tenside können nach Verfahren hergestellt werden, wie sie in dem US-Patent 4 223 163 (Builloty, veröffentlicht am 16. September 1980) beschrieben sind, auf das

5 hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Nicht-ionische Tenside mit niedrigem Trübungspunkt umfassen außerdem eine Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymer-Verbindung. Zu Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Block-Polymer-Verbindungen gehören diejenigen auf

10 Basis von Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan und Ethyldiamin als reaktive Initiator-Wasserstoff-Verbindung. Bestimmte der Block-Polymer-Tensid-Verbindungen mit der Bezeichnung PLURONIC®; REVERSED PLURONIC® und TETRONIC® der Firma BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, sind geeignet in erfindungsgemäßen ADD-Zusammensetzungen. Zu bevorzugten Beispielen gehören REVERSED PLURONIC® 25R2 und TETRONIC® 702. Diese Tenside sind in der Regel erfindungsgemäß verwendbar als nicht-ionische Tenside mit niedrigem Trübungspunkt.

Das hier verwendete nicht-ionische Tensid mit "hohem Trübungspunkt" ist definiert als ein nicht-ionischer Tensid-System-Bestandteil mit einem Trübungspunkt von höher als 40°C, vorzugsweise von höher als 50°C und besonders bevorzugt von höher als 60°C. Bevorzugt ist das nicht-ionische Tensid-System, das ein ethoxyliertes Tensid umfaßt, das von der Umsetzung eines Monohydroxyalkohols oder Alkylphenols, der 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, mit 6 bis 15 mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Alkylphenol auf einer Durchschnittsbasis abgeleitet ist. Zu diesen nicht-ionischen Tensiden mit hohem Trübungspunkt gehören beispielsweise Tergitol 15S9 (vertrieben von der Firma Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (vertrieben von der Firma Rhone Poulenc) und Neodol 91-8 (vertrieben von der Firma Shell).

30 Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es auch bevorzugt, daß das nicht-ionische Tensid mit hohem Trübungspunkt außerdem einen Hydrophilie-

Lipophilie-Gleichgewichts-Wert (HLB-Wert; vgl. Kirk Othmer, wie oben angegeben) innerhalb des Bereiches von 9 bis 15, vorzugsweise von 11 bis 15, hat. Zu diesen Materialien gehören beispielsweise Tergitol 15S9 (vertrieben von der Firma Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (vertrieben von der Firma Rhone Poulenc) und Neodol 91-8 (vertrieben von der Firma Shell).

Ein anderes bevorzugtes nicht-ionisches Tensid mit einem hohen Trübungspunkt ist abgeleitet von einem geradkettigen oder vorzugsweise verzweigtketigen oder sekundären Fettalkohol, der 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthält (C₆-C₂₀-Alkohol) einschließlich der sekundären Alkohole und verzweigtketigen primären Alkohole. Die nicht-ionischen Tenside mit hohem Trübungspunkt sind vorzugsweise verzweigte oder sekundäre Alkoholethoxylate, besonders bevorzugt gemischte C9/11 oder C11/15-verzweigte Alkoholethoxylate, die mit durchschnittlich 6 bis 15 mol, vorzugsweise 6 bis 12 mol, am meisten bevorzugt 6 bis 9 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol kondensiert sind. Das auf diese Weise abgeleitete ethoxylierte nicht-ionische Tensid hat vorzugsweise eine enge Ethoxylat-Verteilung, bezogen auf den Durchschnitts.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Reinigungsmittel-Tablette, die ein solches gemischtes Tensid-System umfaßt, außerdem eine Menge an wasserlöslichem Salz, um eine elektrische Leitfähigkeit in entionisiertem Wasser, gemessen bei 25°C, von höher als 3 mS/cm, vorzugsweise von höher als 4 mS/cm, am meisten bevorzugt von höher als 4,5 mS/cm, zu ergeben, wie in der anhängigen britischen Patentanmeldung (Anwalts-Aktenzeichen CM 1573F) beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsformen löst sich das gemischte Tensid-System in Wasser mit einer Härte von 1,246 mmol/l in irgendeinem geeigneten automatischen Kalt-Füllungs-Geschirrspüler unter Bildung einer Lösung mit einer Oberflächen-Spannung von weniger als 4 dyn/cm² bei weniger als 45°C, vorzugsweise weniger als 40°C, am meisten bevorzugt weniger

als 35°C, wie in der anhängigen US-Patentanmeldung (Anwalts-Aktenzeichen 6252) beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden die Tenside mit hohem Trübungspunkt und mit niedrigem Trübungspunkt des gemischten Tensid-Systems so voneinander getrennt, daß eines der Tenside mit hohem Trübungspunkt oder der Tenside mit niedrigem Trübungspunkt in einer ersten Matrix vorliegt und das andere in einer zweiten Matrix vorliegt, wie in der anhängigen US-Patentanmeldung (Anwalts-Aktenzeichen 6252) beschrieben.

5 Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann die erste Matrix eine erste teilchenförmige Matrix sein und die zweite Matrix kann eine zweite teilchenförmige Matrix sein. Ein Tensid kann auf eine teilchenförmige Matrix aufgebracht werden unter Anwendung irgendeines geeigneten bekannten Verfahrens, vorzugsweise wird das Tensid auf das teilchenförmige Material aufge-10 sprüht. Bei einem bevorzugten Aspekt ist die erste Matrix der gepreßte Anteil und die zweite Matrix ist der nicht-preßte Anteil der erfindungsgemäß-15 en Reinigungsmittel-Tablette. Vorzugsweise liegt das Tensid mit niedrigem Trübungspunkt in dem gepreßten Anteil vor und das Tensid mit hohem Trübungspunkt liegt in dem nicht-preßten Anteil der erfindungsgemäß-20 en Reinigungsmittel-Tablette vor.

Verzweigte Alkylalkoxylat-Tenside

Ebenfalls geeignet sind die verzweigten nicht-ionischen Tenside, die in der anhängigen US-Patentanmeldung Nr. 60/031 917 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6404) beschrieben sind, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Diese verzweigten nicht-ionischen Tenside weisen bei einigen Anwendungen verbesserte Detachier- und Filmbildungswirkungen auf gegenüber konventionellen linearen Tensiden.

25

30

Anionisches Tensid

Geeignet sind im wesentlichen beliebige anionische Tenside, die für Reinigungszwecke brauchbar sind. Diese können umfassen Salze (einschließlich beispielsweise der Natrium-, Kalium-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze, wie der Mono-, Di- und Triethanolamin-Salze) von anionischen Sul-

5 fat-, Sulfonat-, Carboxylat- und Sarcosinat-Tensiden. Anionische Sulfat-Tenside sind bevorzugt.

Zu nicht-beschränkenden Beispielen für erfindungsgemäß verwendbare Tenside gehören die konventionellen linearen oder verzweigten C₁₁-C₁₈-Alkylben-

10 zolsulfonate und die primären, sekundären, linearen, verzweigten und Random-Alkylsulfate, die C₁₀-C₁₈-Alkylalkoxysulfate, die C₁₁-C₁₈-Alkylpolyglycoside und ihre entsprechenden sulfatierten Polyglycoside, die α -sulfonierte C₁₂-C₁₈-Fettsäureester, die C₁₂-C₁₈-Alkyl- und -Alkylphenolalkoxylate (insbesondere -ethoxylate und gemischten Ethoxy/Propoxy-Verbindungen), die C₁₂-C₁₈-

15 Betaine und -Sulfobetaine ("Sultaine"), die C₁₀-C₁₈-Aminoxide und dgl. Weitere konventionelle verwendbare Tenside sind in Standard-Büchern aufgezählt.

Zu anderen (weiteren) anionischen Tensiden gehören die Isethionate, beispielsweise die Acylisethionate, N-Acyltaurate, Fettsäureamide von Methyltau-

20 rid, Alkylsuccinate und Sulfosuccinate, die Monoester von Sulfosuccinat (insbesondere die gesättigten und ungesättigten C₁₂-C₁₈-Monoester), die Diester von Sulfosuccinat (insbesondere die gesättigten und ungesättigten C₆-C₁₄-Diester) und die N-Acylsarcosinate. Harzsäuren und hydrierte Harzsäuren sind ebenfalls geeignet, z.B. Rosin, hydriertes Rosin und Harzsäuren und hydrierte

25 Harzsäuren, die in Talgöl vorkommen oder davon abgeleitet sind.

Besonders geeignete Tenside sind die verzweigten Tenside mit mittlerer Kettenlänge. Dazu gehören die verzweigten Alkylsulfate mit mittlerer Kettenlänge, die verzweigten Alkylalkoxysulfate mit mittlerer Kettenlänge und die verzweig-

30 ten Alkylalkoxylate mit mittlerer Kettenlänge. Es gibt zwei Typen von besonders bevorzugten verzweigten Tensiden, nämlich diejenigen vom Sasol-Typ und diejenige vom Shell-Typ. Die Tenside vom Sasol-Typ stellen ein Tensid-

System dar, das ein verzweigtes Tensid-Gemisch umfaßt, wobei das genannte verzweigte Tensid-Gemisch verzweigte und lineare Tensid-Verbindungen mit mittlerer Kettenlänge umfaßt, wobei die genannten linearen Verbindungen mehr als etwa 25 % und weniger als etwa 70 % des Gewichtes des verzweigten Tensid-Gemisches darstellen und worin die verzweigten Tensid-Verbindungen mit mittlerer Kettenlänge die Formel haben:

5



10 worin A^b für einen hydrophoben Rest mit insgesamt etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen steht, der aufgeteilt ist zwischen einer längsten Kette und mindestens einer kurzen Kette, wobei die längste Kette in dem Bereich von etwa 9 bis etwa 17 Kohlenstoffatomen liegt, wobei ein oder mehrere C_1 - C_3 -Alkyl-Reste von der längsten Kette abzweigen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer

15 der abzweigenden Alkylreste direkt an ein Kohlenstoffatom der längsten linearen Kohlenstoffkette in einer Position innerhalb des Bereiches zwischen der Kohlenstoff-Position 3, gezählt ab dem Kohlenstoffatom #1, das an den B-Rest gebunden ist, und der Kohlenstoff-Position $\omega - 2$ gebunden ist, wobei ω das terminale Kohlenstoffatom darstellt, B für einen hydrophilen Rest steht, der

20 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus OSO_3M , (EO/PO), $(EO/PO)_mOSO_3M$ und Mischungen davon, wobei EO/PO für Alkoxy-Reste steht, die ausgewählt werden aus der Gruppe die besteht aus Ethoxy, Propoxy und Mischungen davon, m steht für eine Zahl von mindestens etwa 1 bis etwa 30 und M steht für Wasserstoff oder ein ein Kation bildendes Salz, vorausgesetzt, daß die durchschnittliche Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome in dem

25 A^b -Rest in dem verzweigten Tensid-Gemisch innerhalb des Bereiches von größer als etwa 11 bis etwa 14,5 liegt.

Das Tensid-System mit Tensiden vom Shell-Typ umfaßt ein verzweigtes Tensid-Gemisch, wobei das genannte verzweigte Tensid-Gemisch verzweigte und lineare Tensid-Verbindungen mit mittlerer Kettenlänge umfaßt, wobei die genannten linearen Verbindungen weniger als etwa 25 % des Gewichtes des

30

29.10.99
49

verzweigten Tensid-Gemisches ausmachen, und worin die verzweigten Tensid-Verbindungen mit mittlerer Kettenlänge die Formel haben:

$A^b - B$

5

worin A^b steht für einen hydrophoben Rest mit insgesamt etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, aufgeteilt zwischen einer längsten Kette und mindestens einer kurzen Kette, wobei die längste Kette in dem Bereich von etwa 9 bis etwa 17 Kohlenstoffatomen liegt, wobei ein oder mehrere C_1-C_3 -Alkyl-Reste von 10 der längsten Kette abzweigen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der abzweigenden Alkylreste direkt an ein Kohlenstoffatom der längsten linearen Kohlenstoffkette in einer Position innerhalb des Bereiches der Kohlenstoff-Position 3, gezählt ab dem Kohlenstoffatom #1, das an den B-Rest gebunden ist, bis zu der Kohlenstoff-Position $\omega - 2$ gebunden ist, wobei ω das terminale 15 Kohlenstoffatom darstellt, B für einen hydrophilen Rest steht, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus OSO_3M , (EO/PO) , $(EO/PO)_mOSO_3M$ und Mischungen davon, worin EO/PO für Alkoxy-Reste steht, die ausgewählt werden aus der Gruppe die besteht aus Ethoxy, Propoxy und Mischungen davon, m steht für eine Zahl von mindestens etwa 1 bis etwa 30 und M Wasserstoff 20 oder ein Salz bildendes Kation darstellt, mit der Maßgabe, daß die durchschnittliche Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome in dem A^b -Rest in dem verzweigten Tensid-Gemisch innerhalb des Bereiches von größer als etwa 11 bis etwa 14,5 liegt.

25 Diesbezüglich vgl. die US-Patentanmeldungen Nrs. 60/061 971 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6881P), eingereicht am 14. Oktober 1997; 60/061 975 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6882P), eingereicht am 14. Oktober 1997, 60/062 086 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6883P), eingereicht am 14. Oktober 1997, 60/061 916 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6884P), eingereicht am 14. Oktober 30 1997, 60/061 970 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6885P), eingereicht am 14. Oktober 1997, und 60/062 407 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6886P), eingereicht am 14. Oktober 1997, auf die hier alle ausdrücklich Bezug genommen wird. Weite-

DE 298 23 751 U1

re verzweigte Tenside mit mittlerer Kettenlänge sind zu finden in den US-Patentanmeldungen Nrs. 60/031 845 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6402P) und 60/031 916 (Anwalts-Aktenzeichen Nr. 6403P).

- 5 Zu anionischen Sulfat-Tensiden, die für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind, gehören die linearen und verzweigten primären und sekundären Alkylsulfate, Alkylethoxysulfate, Fettoleoylglycerinsulfate, Alkylphenolethylen-oxidethersulfate, die C₅-C₁₇-Acyl-N-(C₁-C₄-alkyl)- und -N-(C₁-C₂-hydroxyalkyl)-glucaminsulfate und die Sulfate von Alkylpolysacchariden, beispielsweise die 10 Sulfate von Alkylpolyglucosid (die nicht-ionischen, nicht-sulfatierten Verbindungen sind hier beschrieben).

Die Alkylsulfat-Tenside werden vorzugsweise ausgewählt aus den linearen und verzweigten primären C₁₀-C₁₈-Alkylsulfaten, vorzugsweise den verzweigtkettigen C₁₁-C₁₅-Alkylsulfaten und den linearkettigen C₁₂-C₁₄-Alkylsulfaten.

Die Alkylethoxysulfat-Tenside werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus den C₁₀-C₁₈-Alkylsulfaten, die mit 0,5 bis 20 mol 20 Ethylenoxid pro Molekül ethoxyliert worden sind. Bei dem Alkylethoxysulfat-Tensid handelt es sich besonders bevorzugt um ein C₁₁-C₁₈-, am meisten bevorzugt um ein C₁₁-C₁₅-Alkylsulfat, das mit 0,5 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 mol Ethylenoxid pro Molekül ethoxyliert worden ist.

- 25 Bei einem besonders bevorzugten Aspekt der Erfindung werden Gemische der bevorzugten Alkylsulfat- und Alkylethoxysulfat-Tenside verwendet. Solche Gemische sind beschrieben in der PCT-Patentanmeldung WO 93/18124.

Zu erfindungsgemäß verwendbaren anionischen Sulfonat-Tensiden gehören 30 die Salze von linearen oder verzweigten C₅-C₂₀-Alkylbenzolsulfonaten, Alkylstersulfonaten, primären oder sekundären C₆-C₂₂-Alkansulfonaten, C₆-C₂₄-Olefinsulfonaten, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fet-

29.10.99
51

tacylglycerinsulfonate, Fettyleylglycerinsulfonate und beliebige Mischungen davon.

Zu geeigneten anionischen Carboxylat-Tensiden gehören die Alkylethoxycar-

5 boxylate, die Alkylpolyethoxypolycarboxylat-Tenside und die Seifen ("Alkylcarboxyle"), insbesondere bestimmte sekundäre Seifen, wie sie hier beschrieben werden.

Zu geeigneten Alkylethoxycarboxylaten gehören diejenigen mit der Formel

10 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COOM^+$, worin R eine C₆-C₁₈-Alkylgruppe darstellt, x in dem Bereich von 0 bis 10 liegt und die Ethoxylat-Verteilung so ist, daß, bezogen auf das Gewicht, die Menge des Materials, in dem x = 0, weniger als 20 % beträgt, und M für ein Kation steht.

15 Zu geeigneten Alkylpolyethoxy-polycarboxylat-Tensiden gehören diejenigen mit der Formel $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$, worin R für eine C₆-C₁₈-Alkylgruppe, x für eine Zahl von 1 bis 25 stehen, R₁ und R₂ ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, einem Methylsäure-Rest, einem Bernsteinsäure-Rest, einem Hydroxybernsteinsäure-Rest und Mischungen davon, 20 und R₃ ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, einem substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon.

Zu geeigneten Seife-Tensiden gehören die sekundären Seife-Tenside, die ei-

25 ne Carboxyl-Einheit enthalten, die an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugte sekundäre Seife-Tenside sind wasserlösliche Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus den wasserlöslichen Salzen der 2-Methyl-1-undecansäure, der 2-Ethyl-1-decansäure, der 2-Propyl-1-nonansäure, der 2-Butyl-1-octansäure und der 2-30 Pentyl-1-heptansäure. Bestimmte Seifen können auch als Schaumbildungs-Suppressoren zugegeben werden.

Andere geeignete anionische Tenside sind die Alkalimetall-sarcosinate der Formel R-CON(R¹)CH₂COOM, worin R für eine lineare oder verzweigte C₅-C₁₇-Alkyl- oder -Alkenylgruppe, R¹ für eine C₁-C₄-Alkylgruppe und M für ein Alkalimetallion stehen. Bevorzugte Beispiele sind die Myristyl- und Oleoylmethylsarcosinate in Form ihrer Natriumsalze.

Amphoteres Tensid

Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete amphotere Tenside umfassen die Aminoxid-Tenside und die Alkylamphocarbonsäuren.

Zu geeigneten Aminoxiden gehören diejenigen Verbindungen mit der Formel R³(OR⁴)_xN⁰(R⁵)₂, worin R³ ausgewählt wird aus einer Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Acylamidopropoyl- und Alkylphenylgruppe oder Mischungen davon, die 8 bis 15 26 Kohlenstoffatome enthält; R⁴ steht für eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe, die 2 bis 3 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen davon; x steht für eine Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3; und jeder der Reste R⁵ steht für eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxid-Gruppen oder eine Polyethylenoxid-Gruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxid-Gruppen. Bevorzugt sind C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxid und C₁₀-C₁₈-Acylamido-alkyldimethylaminoxid.

Ein geeignetes Beispiel für eine Alkylamphodicarbonsäure ist Miranol^(TM) C2M Conc., hergestellt von der Firma Miranol, Inc., Dayton, NJ.

25

Zwitterionisches Tensid

Zwitterionische Tenside können ebenfalls den Reinigungsmittel-Zusammensetzungen einverleibt werden. Diese Tenside können allgemein beschrieben 30 werden als Derivate von sekundären und tertiären Aminen, als Derivate von heterocyclischen sekundären und tertiären Aminen oder als Derivate von quaternären Ammonium-, quaternären Phosphonium- oder tertiären Sulfonium-

Verbindungen. Betain- und Sultain-Tenside sind beispielhafte zwitterionische Tenside für die erfindungsgemäße Verwendung.

Geeignete Betaine sind solche Verbindungen der Formel $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$,

5 worin R für eine C₆-C₁₈-Hydrocarbylgruppe, jeder der Reste R¹ in der Regel für C₁-C₃-Alkyl und R² für eine C₁-C₅-Hydrocarbylgruppe stehen. Bevorzugte Betaine sind C₁₂₋₁₈-Dimethylammoniohexanoat und die C₁₀₋₁₈-Acylamidopropan-(oder ethan)dimethyl (oder diethyl)betaine. Komplexe Betain-Tenside sind für die erfindungsgemäße Verwendung ebenfalls geeignet.

10

Kationische Tenside

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Ester-Tenside sind vorzugsweise in Wasser dispergierbare Verbindungen, die Tensid-Eigenschaften auf-

15 weisen und mindestens eine Ester (d.h. -COO-)Bindung und mindestens eine kationisch geladene Gruppe aufweisen. Zu anderen geeigneten kationischen Ester-Tensiden gehören Cholinester-Tenside, wie sie beispielsweise in den US-Patenten 4 228 042, 4 239 660 und 4 260 529 beschrieben sind.

20 Zu geeigneten kationischen Tensiden gehören die quaternären Ammonium-Tenside, ausgewählt aus Mono-C₆-C₁₆-, vorzugsweise C₆-C₁₀-N-Alkyl- oder -Alkenylammonium-Tensiden, worin die übrigen N-Positionen durch Methyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-Gruppen substituiert sind.

25 Reinigungsmittel-Builder

Die vorliegende Erfindung kann einen optionalen Builder in der Produkt-Zusammensetzung enthalten. Die Menge des Reinigungsmittel-

30 Salzes/Builders kann stark variieren in Abhängigkeit von dem Endverwendungszweck der Zusammensetzung und ihrer gewünschten physikalischen Form. Falls vorhanden, enthalten die Zusammensetzungen in der Regel mindestens etwa 1 Gew.-% Reinigungsmittel-Builder und vorzugsweise etwa 10

bis etwa 80 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% Reinigungsmittel-Builder. Dies bedeutet jedoch, daß niedrigere und höhere Gehalte nicht ausgeschlossen sind.

- 5 Zu Beispielen für anorganische oder P-enthaltende Reinigungsmittel-Builder gehören, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist, die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammonium-Salze von Polyphosphaten (z.B. von Tripolyphosphaten, Pyrophosphaten und glasartigen polymeren Metaphosphaten), Phosphonate, Phytinsäure, Silicate, Carbonate (einschließlich der Bicarbonate und Sesquicarbonate), Sulfate und Aluminosilicate. Bei einigen Anwendungen sind jedoch Nicht-Phosphat-Salze erforderlich. Wichtig ist, daß die erfindungsgemäß Zusammensetzungen überraschend gut funktionieren sogar in Anwesenheit der sogenannten "schwachen" Builder (im Vergleich zu Phosphaten) wie Citrat oder in der sogenannten "underbuilt"-Situation, die bei Zeolith- oder schichtenförmigen Silicat-Buildern auftreten kann.

Zu Beispielen für Silicat-Builder gehören die Alkalimetallsilicate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis in dem Bereich von 1,6:1 bis 3,2:1, und schichtenförmigen Silicate, z.B. die schichtenförmigen Natriumsilicate, wie sie in dem US-Patent 4 664 839 (H.P. Rieck, veröffentlicht am 12. Mai 1987), beschrieben sind. NaSKS-6 ist das Warenzeichen für ein kristallines schichtenförmiges Silicat, das von der Firma Hoechst auf den Markt gebracht worden ist (üblicherweise abgekürzt als "SKS-6"). Im Gegensatz zu den Zeolith-Buildern enthalten die Na-SKS-6-Silicat-Builder kein Aluminium. NaSKS-6 hat die $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ -Morphologie-Form von schichtenförmigem Silicat. Es kann hergestellt werden nach Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-34 17 649 und DE-A-37 42 043 beschrieben sind. SKS-6 ist ein für die erfindungsgemäß Verwendung stark bevorzugtes schichtenförmiges Silicat, erfindungsgemäß können aber auch andere derartige schichtenförmige Silicate verwendet werden, beispielsweise solche mit der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise für die Zahl 2, und y für eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise für die

Zahl 0, stehen. Zu verschiedenen anderen schichtenförmigen Silikaten von der Firma Hoechst gehören NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als α -, β - und γ -Formen. Wie oben angegeben, ist das δ -Na₂SiO₅ (die NaSKS-6-Form) für die erfindungsgemäße Verwendung am meisten bevorzugt. Andere Silikate können ebenfalls verwendet werden, beispielsweise Magnesiumsilicat, das als Härtungsmittel in körnigen Formulierungen, als Stabilisierungsmittel für Sauerstoff-Bleichmittel und als Komponente von Schaumbildungs-Kontrollsystemen dienen kann.

5 10 Beispiele für Carbonatsalze als Builder sind die Erdalkalimetall- und Alkalimetallcarbonate, wie sie in der am 15. November 1973 veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 23 21 001 beschrieben sind.

15 Aluminosilikat-Builder können ebenfalls erfindungsgemäß als Reinigungsmittel-Salz zugegeben werden. Aluminosilikat-Builder sind von großer Bedeutungen in den meisten derzeit auf dem Markt erhältlichen körnigen Hochleistungs-Reinigungsmittel-Zusammensetzungen. Zu Aluminosilikat-Buildern gehören diejenigen mit der empirischen Formel:

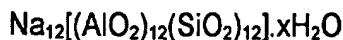
20 $M_z[(SiO_2)_w(AlO_2)_y].xH_2O$

worin z, w und y ganze Zahlen von mindestens 6 darstellen, die Molverhältnisse z : y und z : w in dem Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegen und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 darstellt.

25 30 Geeignete Aluminosilikat-Ionenaustrauscher-Materialien sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilikate können eine kristalline oder amorphe Struktur haben und sie können in der Natur vorkommende Aluminosilikate oder synthetisch hergestellte Aluminosilikate sein. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminosilikat-Ionenaustrauscher-Materialien ist in dem US-Patent 3 985 669 (Krummel et al., veröffentlicht am 12. Oktober 1976) beschrieben. Für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugte synthetische kristalline Aluminosili-

cat-Ionenaustauscher-Materialien sind unter den Bezeichnungen Zeolithe A, Zeolithe P (B), Zeolithe MAP und Zeolithe X erhältlich. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das kristalline Aluminosilicat-Ionenaustauscher-Material die Formel:

5



worin x für eine Zahl von etwa 20 bis etwa 30, insbesondere von etwa 27, steht. Dieses Material ist bekannt als Zeolith A. Erfindungsgemäß können 10 auch dehydratisierte Zeolithe (x = 0 - 10) verwendet werden. Vorzugsweise hat das Aluminosilicat eine Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm im Durchmesser.

Zu organischen Reinigungsmittel-Buildern, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, gehören eine große Vielzahl von Polycarboxylat-Verbindungen. Der hier verwendete Ausdruck "Polycarboxylat" bezieht sich auf Verbindungen mit einer Vielzahl von Carboxylat-Gruppen, vorzugsweise mindestens 3 Carboxylatgruppen. Ein Polycarboxylat-Builder kann im allgemeinen der Zusammensetzung in der Säureform zugegeben werden, er kann aber auch in Form eines neutralisierten Salzes zugegeben werden. Wenn er in der Salzform verwendet wird, sind Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithium- oder Alkanolammonium-Salze, bevorzugt.

25 Zu den Polycarboxylat-Buildern gehört eine Vielzahl von Kategorien von verwendbaren Materialien. Eine wichtige Kategorie von Polycarboxylat-Buildern umfaßt die Etherpolycarboxylate einschließlich Oxydisuccinat, wie in dem US-Patent 3 128 287 (Berg, veröffentlicht am 07. April 1964) und dem US-Patent 3 635 830 (Lamberti et al., veröffentlicht am 18. Januar 1972) beschrieben. In 30 diesem Zusammenhang vgl. auch die "TMS/TDS"-Builder des US-Patents 4 663 071 (Bush et al., veröffentlicht am 05. Mai 1987). Zu geeigneten Etherpolycarboxylaten gehören außerdem cyclische Verbindungen, insbesondere

alicyclische Verbindungen, z.B. solche, wie sie in den US-Patenten 3 923 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 und 4 102 903 beschrieben sind.

Zu anderen verwendbaren Reinigungsmittel-Buildern gehören die Ether-

- 5 hydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure und die verschiedenen Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammonium-Salze von Polyessigsäuren, wie Ethylen-diamintetraessigsäure und Nitritotriessigsäure, sowie Polycarboxylate, wie
- 10 Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydbernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure und ihre löslichen Salze.

Citrat-Builder, beispielsweise Citronensäure und ihre löslichen Salze (insbe-

- 15 sondere das Natriumsalz), sind Polycarboxylat-Builder von besonderer Bedeutungen. Oxydisuccinate sind ebenfalls besonders geeignet in solchen Zusammensetzungen und Kombinationen.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen ebenfalls

- 20 geeignet sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, wie in dem US-Patent 4 566 984 (Bush, veröffentlicht am 28. Januar 1986) beschrieben. Zu verwendbaren Bernsteinsäure-Buildern gehören die C₅-C₂₀-Alkyl- und -Alkenylbernsteinsäuren und ihre Salze. Eine besonders bevorzugte Verbindung dieses Typs ist Dodecenylbernsteinsäure. Zu spezifischen Beispielen für Succinat-Builder gehören Laurylsuccinat, Myristylsuccinat, Palmytysuccinat, 2-Dodecylsuccinat (bevorzugt), 2-Pentadecylsuccinat und dgl. Laurylsuccinate sind die in dieser Gruppe bevorzugten Builder und sie sind in der europäischen Patentanmeldung 86 200 690.5/0 200 263, veröffentlicht am 05. November 1986, beschrieben.
- 25
- 30

Weitere geeignete Polycarboxylate sind in dem US-Patent 4 144 226 (Crutchfield et al, veröffentlicht am 13. März 1979) und in dem US-Patent 3

308 067 (Diehl, veröffentlicht am 07. März 1967) beschrieben. Diesbezüglich vgl. auch US-Patent 3 723 322 (Diehl).

Fettsäuren, z.B. C₁₂-C₁₈-Monocarbonsäuren, können ebenfalls den Zusammensetzungen allein oder in Kombination mit den obengenannten Buildern, insbesondere Citrat- und/oder Succinat-Buildern, einverleibt werden, um eine zusätzliche Builder-Aktivität zu erzielen. Diese Verwendung von Fettsäuren führt im allgemeinen zu einer Verminderung der Schaumbildung, was vom Formulator in Betracht gezogen werden sollte.

10

Bleichmittel

Die Bleichmittel können erfindungsgemäß sowohl Chlor- als auch Sauerstoff-Bleichsysteme umfassen. Wasserstoffperoxid-Quellen werden im Detail beschrieben in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 4. Auflage (1992, John Wiley & Sons), Band 4, S. 271-300, "Bleaching Agents (Survey)", worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird, und dazu gehören die verschiedenen Formen von Natriumperborat und Natriumpercarbonat einschließlich der verschiedenen beschichteten und modifizierten Formen. Eine "wirksame Menge" einer Wasserstoffperoxid-Quelle ist eine solche Menge, die in der Lage ist, die Fleckenentfernung (insbesondere die Entfernung von Tee-flecken) von verschmutztem Haushaltsgeschirr maßbar zu verbessern, verglichen mit einer Wasserstoffperoxidquellen-freien Zusammensetzung, wenn das verschmutzte Haushaltsgeschirr vom Verbraucher in Gegenwart von Alkali in einem automatischen Haushaltsgeschirrspüler gewaschen wird.

Ganz allgemein ist hier eine Wasserstoffperoxid-Quelle jede geeignete Verbindung oder Mischung, die unter den Verbraucher-Anwendungs-Bedingungen eine wirksame Menge an Wasserstoffperoxid ergibt. Die Gehalte können stark variieren und liegen in der Regel in dem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 70 %, vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 30 %, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäß verwendete bevorzugte Wasserstoffperoxid-Quelle kann irgendeine geeignete Quelle sein, beispielsweise das Wasserstoffperoxid selbst. Erfindungsgemäß kann beispielsweise verwendet werden Perborat, wie

- 5 Natriumperborat (ein beliebiges Hydrat, vorzugsweise jedoch das Mono- oder Tetrahydrat), Natriumcarbonatperoxyhydrat oder äquivalente Percarbonat-Salze, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat oder Natriumperoxid. Ebenfalls verwendbar sind Quellen für verfügbaren Sauerstoff, wie ein Persulfat-Bleichmittel (z.B. OZONE, hergestellt von der Firma DuPont).
- 10 Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat sind besonders bevorzugt. Es können auch Mischungen beliebiger geeigneter Wasserstoffperoxid-Quellen verwendet werden.

Ein bevorzugtes Percarbonat-Bleichmittel umfaßt trockene Teilchen mit einer

- 15 durchschnittlichen Teilchengröße in dem Bereich von etwa 500 µm bis etwa 1000 µm, wobei nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der genannten Teilchen kleiner sind als etwa 200 µm und nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der genannten Teilchen größer sind als etwa 1250 µm. Gegebenenfalls kann das Percarbonat mit einem Silicat, Borat oder wasserlöslichen Tensid beschichtet sein. Percarbonat ist erhältlich aus verschiedenen handelsüblichen Quellen, beispielsweise von den Firmen FMC, Solvay und Tokai Denka.
- 20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können, obgleich dies für erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die reinigende Enzyme enthalten, nicht

- 25 bevorzugt ist, auch ein Bleichmaterial vom Chlor-Typ als Bleichmittel enthalten. Solche Mittel sind allgemein bekannt und umfassen beispielsweise Natrium dichloroisocyanurat ("NaDCC") oder Natriumhypochlorit (NaOCl).

a) Bleichmittel-Aktivatoren

30

Die Peroxybleichmittel-Komponente wird erfindungsgemäß formuliert mit einem Aktivator (Persäure-Vorläufer). Der Aktivator liegt in Mengen von etwa

0,01 bis etwa 15 %, vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 10 %, besonders bevorzugt von etwa 1 bis etwa 8 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, vor. Bevorzugte Aktivatoren werden ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Tetraacetylethylendiamin (TAED), Benzoylcaprolactam (BzCL), 4-

5 Nitrobenzoylcaprolactam, 3-Chlorobenzoyl-caprolactam, Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoxybenzolsulfonat (C₁₀-OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzolsulfonat (C₈-OBS), perhydrolysierbaren Estern und Mischungen davon, am meisten bevorzugt ist Benzoylcaprolactam und Benzoylvalerolactam.

10 Besonders bevorzugte Bleichmittel-Aktivatoren in dem pH-Bereich von etwa 8 bis etwa 9,5 sind solche, die eine austretende OBS- oder VL-Gruppe aufweisen.

Bevorzugte Bleichmittel-Aktivatoren sind solche, wie sie in dem US-Patent 5

15 130 045 (Mitchell et al) und in dem US-Patent 4 412 934 (Chung et al) und in den anhängigen US-Patentanmeldungen Nr. 08/064 624, 08/064 623, 08/064 621, 08/064 562, 08/064 564, 08/082 270 und in der anhängigen US-Patentanmeldung Nr. 08/133 691 von M. Burns, A.D. Willey, R.T. Hartshorn, C.K. Ghosh mit dem Titel "Bleaching Compounds Comprising Peroxyacid Activators Used With Enzymes" (P&G Case 4890R) beschrieben sind, auf die alle 20 hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Das Molverhältnis von Peroxy-Bleichmittel-Verbindung (als AvO) zu Bleichmittelaktivator liegt erfindungsgemäß im allgemeinen in dem Bereich von mindestens 1:1, vorzugsweise von etwa 20:1 bis etwa 1:1, besonders bevorzugt von etwa 10:1 bis etwa 3:1.

Quaternäre substituierte Bleichmittelaktivatoren können ebenfalls darin enthalten sein. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise einen quaternären substituierten Bleichmittelaktivator (QSBA) oder eine quaternäre substituierte Persäure (QSP); besonders bevorzugt ersteren. Bevorzugte QSBA-Strukturen sind außerdem in den US-

Patenten 5 460 747, 5 584 888 und 5 578 136 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

5 (b) Organische Peroxide, insbesondere Diacylperoxide

10 10 das einen minimalen nachteiligen Einfluß auf die Detachier/Filmbildungs-
Eigenschaften hat. Bevorzugt ist Dibenzoylperoxid.

15 (c) Metall enthaltende Bleichmittel-Katalysatoren

20 15 In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verfahren werden Metall
enthaltende Bleichmittel-Katalysatoren verwendet, die wirksam sind für die
Verwendung in ADD-Zusammensetzungen. Bevorzugt sind Mangan und Ko-
balt enthaltende Bleichmittel-Katalysatoren.

25 20 Ein Typ eines Metall enthaltenden Bleichmittel-Katalysators ist ein Katalysator-
System, das umfaßt ein Übergangsmetallkation mit einer definierten katalyti-
schen Bleichmittel-Aktivität, wie Kupfer-, Eisen-, Titan-, Ruthenium-, Wolfram-,
Molybdän- oder Mangan-Kationen, ein Hilfsmetallkation mit einer geringen
oder mit keiner katalytischen Bleichaktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen,
25 25 und ein Sequestriermittel mit definierten Stabilitätskonstanten für die katalyti-
schen und Hilfsmetallkationen, insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure,
Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und ihre wasserlöslichen Salze.
Solche Katalysatoren sind in dem US-Patent 4 430 243 beschrieben.

30 30 Zu anderen Typen von geeigneten Bleichmittel-Katalysatoren gehören die
Komplexe auf Manganbasis, wie sie in den US-Patenten 5 246 621 und 5 244
594 beschriebenen sind. Zu bevorzugten Beispielen für diese Katalysatoren

gehören $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2\text{-}(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2\text{-}(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-Triazacyclonan})_4\text{-}(ClO_4)_2$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2\text{-}(ClO_4)_3$ und Mischungen davon. Weitere Katalysatoren sind beschrieben in der publizierten europäischen Patentanmeldung 549 272. Zu anderen Liganden, die für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind, gehören 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan und Mischungen davon.

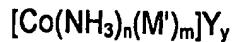
5 549 272. Zu anderen Liganden, die für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind, gehören 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan und Mischungen davon.

10 Die in automatischen Geschirrspül-Zusammensetzungen und in konzentrierten Pulver-Reinigungsmittel-Zusammensetzungen verwendbaren Bleichmittel-Katalysatoren können auch so ausgewählt werden, daß sie für die vorliegende Erfindung geeignet sind. Beispiele für geeignete Bleichmittel-Katalysatoren sind in den US-Patenten 4 246 612 und 5 227 084 beschrieben.

15 Weitere Bleichmittel-Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 408 131 (Kobaltkomplex-Katalysatoren), in den veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen 384 503 und 306 089 (Metallporphyrin-Katalysatoren), in dem US-Patent 4 728 455 (Mangan/multizähniger Ligand-Katalysator); in dem US-Patent 4 711 748 und in der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 224 952 (Mangan adsorbiert an einem Aluminosilicat-Katalysator), in dem US-Patent 4 601 845 (Aluminosilicat-Träger mit Mangan und Zink- oder Magnesiumsalz), in dem US-Patent 4 626 373 (Mangan/Ligand-Katalysator), in dem US-Patent 4 119 557 (Eisen(III)-Komplex-Katalysator), in dem deutschen Patent 2 054 019 (Kobalt-Chelatbildner-Katalysator), in dem kanadischen Patent 866 191 (ein Übergangsmetall enthaltende Salze), in dem US-Patent 4 430 243 (Chelatbildner mit Mangankationen und nicht-katalytischen Metallkationen) und in dem US-Patent 4 728 455 (Mangangluconat-Katalysatoren).

20 30 Bevorzugt sind Kobalt-Katalysatoren der Formel:

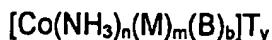
29.10.99
63



worin n steht für eine ganze Zahl von 3 bis 5 (vorzugsweise für die Zahl 4 oder 5; am meisten bevorzugt für die Zahl 5); M' steht für einen labilen Koordinations-Rest, der vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Chlor, Brom, Hydroxid, Wasser und (wenn m größer als 1 ist) Kombinationen davon; m steht für eine ganze Zahl von 1 bis 3 (vorzugsweise für die Zahl 1 oder 2; am meisten bevorzugt für die Zahl 1); m+n = 6; und Y steht für ein in geeigneter Weise ausgewähltes Gegenanion, das in der Anzahl y vorhanden ist, wobei es sich bei y um eine ganze Zahl von 1 bis 3 (vorzugsweise um die Zahl 2 bis 3; am meisten bevorzugt um die Zahl 2, wenn Y ein einfacher negativ geladenes Anion darstellt) handelt, unter Bildung eines Salzes mit ausgeglichenen Ladung.

15 Die bevorzugten Kobalt-Katalysatoren dieses Typs, die erfindungsgemäß verwendbar sind, sind Kobaltpentaminchlorid-Salze der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$ und insbesondere $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, in
20 denen Kobalt(III)-Bleichtmittel-Katalysatoren der Formel verwendet werden:



worin Kobalt in dem +3-Oxidations-Zustand vorliegt; n für die Zahl 4 oder 5
25 (vorzugsweise für die Zahl 5) steht; M steht für einen oder mehrere Liganden, die durch eine Stelle an das Kobalt koordiniert sind; m steht für die Zahl 0, 1 oder 2 (vorzugsweise für die Zahl 1); B steht für einen Liganden, der durch zwei Stellen an das Kobalt koordiniert ist; b steht für die Zahl 0 oder 1 (vorzugsweise für die Zahl 0) und, wenn b = 0, dann ist m+n = 6, und wenn b = 30 1, dann ist m = 0 und n = 4; und T steht für ein oder mehrere in geeigneter Weise ausgewählte Gegenanionen, die in der Anzahl y vorliegen, wobei y eine ganze Zahl ist, um ein Salz mit ausgeglichener Ladung zu erzielen (vorzugsweise steht y für eine Zahl von 1 bis 3; besonders bevorzugt für die

DE 290 20751 U1

Zahl 2, wenn T ein einfach negativ geladenes Anion ist) und wobei außerdem der genannte Katalysator eine Basenhydrolyse-Geschwindigkeitskonstante von $< 0,23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C) aufweist.

- 5 Bevorzugte Reste T werden ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Chlorid, Iodid, I_3^- , Formiat, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Sulfit, Citrat, Carbonat, Bromid, PF_6^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, Phosphat, Phosphit, Silicat, Tosylat, Methansulfonat und Kombinationen davon. T kann gegebenenfalls protoniert sein, wenn mehr als eine anionische Gruppe in T vorliegt, wie z.B. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- und dgl. Außerdem kann T ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus nicht-traditionellen anorganischen Anionen, wie anionischen Tensiden (z.B. linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS), Alkylsulfaten (AS), Alkylethoxysulfonaten (AES) und dgl.) und/oder anionischen Polymeren (z.B. Polyacrylaten, Polymethacrylaten und dgl.).
- 10
- 15 Die M-Reste umfassen, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist, beispielsweise F^- , SO_4^{2-} , NCS^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , PO_4^{3-} und Carboxylate (die vorzugsweise Monocarboxylate sind, es können aber auch mehr als ein Carboxylat in dem Rest vorhanden sein, so lange die Bindung an das Kobalt nur über ein Carboxylat pro Rest erfolgt, wobei in diesem Fall das andere Carboxylat in dem M-Rest protoniert ist oder in seiner Salzform vorliegen kann). Gegebenenfalls kann M protoniert sein, wenn mehr als eine anionische Gruppe in M vorliegt (z.B. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , $\text{HOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, und dgl.). Bevorzugte M-Reste sind substituierte und unsubstituierte $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Carbonsäuren der
- 20
- 25 Formel:



worin R vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff und unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ - (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-Alkyl, unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ - (vorzugsweise $\text{C}_6\text{-C}_{18}$)-Aryl und unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ - (vorzugsweise $\text{C}_5\text{-C}_{18}$)-

Heteroaryl, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{NR}'_3$, $-\text{NR}'_4^+$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$, worin R' ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Resten. Dieses substituierte R umfaßt daher die Reste $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ und $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$, worin n für eine

5 ganze Zahl von 1 bis 16, vorzugsweise von 2 bis 10 und am meisten bevorzugt von 2 bis 5, steht.

Das am meisten bevorzugte M sind Carbonsäuren mit der oben angegebenen Formel, worin R ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff,

10 Methyl, Ethyl, Propyl, geradem oder verzweigtem $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkyl und Benzyl. Das am meisten bevorzugte R ist Methyl. Bevorzugte Carbonsäure-M-Reste umfassen Ameisensäure, Benzoesäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Dodecansäure, Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, 2-Ethylhexansäure, Naphthensäure, Ölsäure, Palmitinsäure,

15 Triflat, Tartrat, Stearinsäure, Buttersäure, Citronensäure, Acrylsäure, Asparaginsäure, Fumarsäure, Laurinsäure, Linolsäure, Milchsäure, Apfelsäure und insbesondere Essigsäure.

Die B-Reste umfassen Carbonat, Di- und höhere Carboxylate (z.B. Oxalat,

20 Malonat, Apfelsäure, Succinat, Maleat), Picolinsäure und α - und β -Aminosäuren (z.B. Glycin, Alanin, β -Alanin, Phenylalanin).

Die erfindungsgemäß verwendbaren Kobalt-Bleichmittel-Katalysatoren sind bekannt und beispielsweise beschrieben zusammen mit ihren Basenhydrolyseraten von M.L. Tobe in "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes" in "Adv. Inorg. Bioinorg. Mech." (1983), 2, Seiten 1-94. So sind beispielsweise in der Tabelle 1 auf Seite 17 die Basenhydrolyseraten (darin als k_{OH} bezeichnet) für Kobaltpentaamin-Katalysatoren angegeben, die mit Oxalat komplex gebunden sind ($k_{\text{OH}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)), NCS⁻ ($k_{\text{OH}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)), Formiat ($k_{\text{OH}} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)) und Acetat ($k_{\text{OH}} = 9,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)). Die am meisten bevorzugten erfindungsgemäß verwendbaren Kobalt-Katalysatoren sind Kobaltpentaaminacetat-Salze der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$,

worin OAc für einen Acetat-Rest steht, und insbesondere Kobaltpentaminacetatchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ sowie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$.

- 5 Erfindungsgemäße Kobalt-Katalysatoren können nach Synthesewegen hergestellt werden, wie sie in den US-Patenten 5 559 261, 5 581 005 und 5 597 936 beschrieben sind, auf deren Offenbarungen hier ausdrücklich Bezug genommen wird.
- 10 Diese Katalysatoren können gemeinsam mit Zugabe-Materialien behandelt werden, um Farbveränderungen zu vermindern, wenn dies aus ästhetischen Gründen für das Produkt erwünscht ist, oder in Enzym enthaltenden Teilchen, wie nachstehend näher erläutert, enthalten sein sollen, oder die Zusammensetzungen können so hergestellt werden, daß sie Katalysator-"Flecken" enthalten.
- 15

Als praktische Maßnahme, auf die die Erfindung jedoch keineswegs beschränkt ist, können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen und Reinigungsmittel-Verfahren so eingestellt werden, daß sie aktive

- 20 Bleichmittel-Katalysator-Species in dem wässrigen Waschmedium in der Größenordnung von mindestens 1 Teil auf 100 000 000 Teilen ergeben, und vorzugsweise etwa 0,01 ppm bis etwa 25 ppm, besonders bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 10 ppm und am meisten bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 5 ppm Bleichmittel-Katalysator-Species in der Waschlauge ergeben. Um solche Gehalte in der
- 25 Waschlauge eines automatischen Geschirrspül-Verfahrens zu erzielen, enthalten die erfindungsgemäßen typischen automatischen Geschirrspül-Zusammensetzungen etwa 0,0005 bis etwa 0,2 %, besonders bevorzugt etwa 0,004 bis etwa 0,08 % Bleichmittel-Katalysator, bezogen auf das Gewicht der Reinigungsmittel-Zusammensetzungen.

30

Kontrollierte Freisetzung-Geschwindigkeit

29.10.99
67

Die Reinigungsmittel-Tablette kann mit einem Mittel zur Kontrolle der Geschwindigkeit der Freisetzung des Bleichmittels, insbesondere des Sauerstoff-Bleichmittels, an die Waschlösung ausgestattet sein.

5 Die Kontrolle der Geschwindigkeit der Freisetzung des Bleichmittels kann eine kontrollierte Freisetzung von Peroxid-Species in die Waschlösung bewirken. Dazu können beispielsweise gehören die Kontrolle der Freisetzung eines anorganischen Perhydratsalzes, das als Wasserstoffperoxid-Quelle wirkt, in die Waschlösung.

10

Geeignete Wege zur kontrollierten Freisetzung des Bleichmittels können umfassen die Beschränkung des Bleichmittels entweder auf den gepreßten Anteil oder den nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil. Wenn mehr als ein nicht-preßter, nicht-einkapselnder Anteil vorhanden sind, kann das Bleichmittel auf den ersten und/oder zweiten und/oder gegebenenfalls weitere nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteile beschränkt sein. Eine andere Art der Kontrolle der Geschwindigkeit der Freisetzung des Bleichmittels kann sein durch Beschichten des Bleichmittels mit einem Überzug, der dazu bestimmt ist, die kontrollierte Freigabe zu ergeben. Der Überzug kann beispielsweise umfassen ein in Wasser schlecht lösliches Material oder es kann ein Überzug mit einer ausreichenden Dicke sein, so daß die Kinetik der Auflösung des dicken Überzugs die kontrollierte Freisetzung-Geschwindigkeit ergibt.

25 Das Beschichtungs-Material kann unter Anwendung verschiedener Verfahren aufgebracht werden. Ein Beschichtungs-Material liegt in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von Beschichtungs-Material zu Bleichmittel von 1:99 bis 1:2, vorzugsweise von 1:49 bis 1:9 vor.

30 Zu geeigneten Beschichtungs-Materialien gehören Triglyceride (z.B. (teilweise) hydriertes Pflanzenöl, Sojabohnenöl, Baumwollsamenöl), Mono- oder Diglyceride, mikrokristalline Wachse, Gelatine, Cellulose, Fettsäuren und beliebige Mischungen davon.

DE 298 23751 U1

Andere geeignete Beschichtungsmaterialien können umfassen die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfate, -silicate und -carbonate einschließlich Calciumcarbonat und Siliciumdioxide.

5

Ein bevorzugtes Beschichtungsmaterial, insbesondere für eine anorganische Perhydratsalz-Bleichmittelquelle, umfaßt Natriumsilicat mit einem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,8 : 1 bis 3,0 : 1, vorzugsweise von 1,8 : 1 bis 2,4 : 1, und/oder Natriummetasilicat, das vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 10 %

10 (normalerweise 3 bis 5 %) SiO_2 , bezogen auf das Gewicht des anorganischen Perhydratsalzes, aufgebracht wird. Magnesiumsilicat kann ebenfalls in dem Überzug enthalten sein.

15 Beliebige anorganische Salz-Beschichtungsmaterialien können mit organischen Bindemittelmaterialien kombiniert werden zur Bildung von anorganischen Salz/organischen Bindemittel-Verbund-Überzügen. Zu geeigneten Bindemitteln gehören die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Alkoholethoxylate, die 5 bis 100 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol enthalten, und besonders bevorzugt die primären $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$ Alkoholethoxylate, die 20 bis 100 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol enthalten.

20

Zu anderen bevorzugten Bindemitteln gehören bestimmte polymere Materialien. Beispiele für solche polymeren Materialien sind Polyvinylpyrrolidone mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12 000 bis 700 000 und Polyethylenglycole (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600

25 bis 5×10^6 , vorzugsweise von 1000 bis 400 000, am meisten bevorzugt von 1000 bis 10 000. Weitere Beispiele für polymere Materialien, die als Bindemittel verwendet werden können, sind Copolymeren von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen, Methylvinylether oder Methacrylsäure, wobei das Maleinsäureanhydrid mindestens 20 Mol-% des Polymers ausmacht. Diese polymeren Materialien können als solche oder in Kombination mit Lösungsmitteln, wie Wasser, Propylenglycol und den obengenannten $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Alkoholethoxylaten, die 5 bis 100 mol Ethylenoxid pro Mol enthalten, verwendet werden. Zu weiteren Bei-

spielen für Bindemittel gehören die C₁₀-C₂₀-Mono- und -Diglycerinether und auch die C₁₀-C₂₀-Fettsäuren.

Cellulose-Derivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und

- 5 Hydroxyethylcellulose, und homo- oder copolymere Polycarbonsäuren oder ihre Salze, sind weitere Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Bindemittel.

Ein Verfahren zum Aufbringen des Beschichtungsmaterials umfaßt die Agglomeration. Bevorzugte Agglomerations-Verfahren umfassen die Verwendung eines der vorstehend beschriebenen organischen Bindemittel-Materialien. Es kann jeder konventionelle Agglomerator/Mischer verwendet werden, wie z.B.,

- 10 ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist, ein solcher vom Pfannen-Typ, Rotationstrommel-Typ und Vertikalmischer-Typ. Geschmolzene Beschichtungs-Zusammensetzungen können auch durch Aufgießen oder durch Aufsprühen auf ein sich bewegendes Bett aus dem Bleichmittel aufgebracht werden.
- 15

Andere Arten der Erzielung der erforderlichen kontrollierten Freisetzung um-

- 20 fassen die Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Bleichmittels, um seine Löslichkeit und seine Freisetzung-Geschwindigkeit zu steuern. Geeignete Wege können auch umfassen das Pressen, mechanische Injizieren, manuelle Injizieren und Einstellen der Löslichkeit der Bleichmittel-Verbindung durch Auswahl der Teilchengröße einer teilchenförmigen Komponente.

25

Obgleich die Auswahl der Teilchengröße sowohl von der Zusammensetzung der teilchenförmigen Komponente als auch dem Wunsch, die erwünschte gesteuerte Freisetzung-Kinetik zu erzielen, abhängen, ist es zweckmäßig, daß die Teilchengröße mehr als 500 µm betragen sollte, vorzugsweise einen

- 30 durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 800 bis 1200 µm haben sollte.

Weitere Wege zur Erzielung einer kontrollierten Freisetzung umfassen die geeignete Wahl irgendeiner anderen Komponente der Reinigungsmittel-Zusammensetzungsmatrix in der Weise, daß dann, wenn die Zusammensetzung in die Waschlösung eingeführt wird, die Ionenstärke der Umgebung die dadurch erzeugt wird, die angestrebte erforderliche kontrollierte Freisetzungskinetik ermöglicht.

Reinigende Enzyme

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mindestens ein reinigendes Enzym enthalten. Unter dem hier verwendeten Ausdruck "reinigendes Enzym" ist irgendein Enzym zu verstehen, das einen Reinigungs-, Fleckenentfernungs- oder anderen günstigen Effekt in einer Zusammensetzung hat. Bevorzugte reinigende Enzyme sind Hydrolasen wie Proteasen,

15 Amylasen und Lipasen. Besonders bevorzugt für das automatische Geschirrspülen sind Amylasen und/oder Proteasen, die sowohl die beiden derzeit im Handel erhältlich Typen als auch verbesserte Typen umfassen, die, obgleich sie besser mit einem Bleichmittel verträglich sind, einen restlichen Grad an Bleichmitteldesaktivierungsvermögen aufweisen.

20 Im allgemeinen enthalten die bevorzugten Zusammensetzungen, wie erwähnt, ein oder mehrere reinigende Enzyme. Wenn nur ein Enzym verwendet wird, handelt es sich vorzugsweise um ein amylolytisches Enzym, wenn die Zusammensetzung für den Gebrauch zum automatischen Geschirrspülen dienen soll.

25 Für das automatische Geschirrspülen besonders bevorzugt ist eine Mischung von proteolytischen Enzymen und amylolytischen Enzymen. Allgemein umfassen die Enzyme, die eingearbeitet werden sollen, Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen davon. Es können auch andere Typen von Enzymen eingearbeitet werden. Sie können beliebigen Ursprungs sein, beispielsweise pflanzlichen, tierischen, bakteriellen, fungalen und Hefe-Ursprungs. Ihre Wahl wird jedoch bestimmt durch mehrere Faktoren, z.B. die pH-Aktivität und/oder Stabilität optima, die Wärmebeständigkeit, die

Stabilität gegenüber aktiven Reinigungsmitteln, Buildern und dgl. Diesbezüglich sind bakterielle oder fungale Enzyme bevorzugt, beispielsweise bakterielle Amylasen und Proteasen und fungale Cellulasen.

- 5 Enzyme werden normalerweise den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen in Mengen einverleibt, die ausreichen, um eine "reinigungswirksame Menge" zu ergeben. Der Ausdruck "reinigungswirksame Menge" bezieht sich auf eine Menge, die in der Lage ist, einen Reinigungs-, Fleckenentfernungs- oder Schmutzentfernungs-Effekt auf Substraten, wie Textilien, Geschirr und dgl. zu ergeben. Da Enzyme katalytische Materialien sind, können diese Mengen sehr klein sein. In der Praxis betragen für die derzeitigen handelsüblichen Präparate typische Mengen bis zu etwa 5 mg, besonders bevorzugt etwa 0,01 mg bis etwa 3 mg aktives Enzym pro Gramm Zusammensetzung. Das heißt mit anderen Worten, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in der Regel etwa 0,001 bis etwa 6 %, vorzugsweise 0,01 bis 1 %, bezogen auf das Gewicht eines handelsüblichen Enzym-Präparats. Protease-Enzyme sind in der Regel in solchen handelsüblichen Präparaten in Mengen vorhanden, die ausreichen, um 0,005 bis 0,1 Anson-Einheiten (AU) Aktivität pro Gramm Zusammensetzung zu ergeben. Für automatische Geschirrspülzwecke kann es erwünscht sein, den Gehalt der handelsüblichen Präparate an aktivem Enzym zu erhöhen, um die Gesamtmenge an zugegebenen nicht-katalytisch aktiven Materialien zu minimieren und dadurch die Detachier/Filmbildungs-Ergebnisse zu verbessern.
- 10
- 15
- 20
- 25 Geeignete Beispiele für Proteasen sind die Subtilisine, die aus speziellen Stämmen von *B. subtilis* und *B. licheniformis* gewonnen werden. Eine andere geeignete Protease wird erhalten von einem *Bacillus*-Stamm, die eine maximale Aktivität über den pH-Bereich von 8 bis 12 aufweist und entwickelt und vertrieben wird von der Firma Novo Industries A/S unter der Bezeichnung ESPE-
- 30 RASE®. Die Herstellung dieses Enzyms und analoger Enzyme ist in dem britischen Patent 1 243 784 (Novo) beschrieben. Zu proteolytischen Enzymen, die für die Entfernung von Flecken auf Protein-Basis geeignet sind, die im Handel

erhältlich sind, gehören diejenigen, die unter den Handelsnamen ALCALASE® und SAVINASE® von der Firma Novo Industries A/S (Dänemark), MAXATASE® von der Firma International Bio-Synthetics, Inc. (Niederlande), und PURA-FECT® von der Firma GCI vertrieben werden. Zu anderen Proteasen gehören

5 Protease A (vgl. die europäische Patentanmeldung 130 756, publiziert am 09. Januar 1985) und Protease B (vgl. die europäische Patentanmeldung 87 303 761.8, eingereicht am 28. April 1987, und die europäische Patentanmeldung 130 756 (Bott et al), publiziert am 09. Januar 1985).

10 Eine besonders bevorzugte Protease, hier als "Protease D" bezeichnet, ist eine Carbonylhydrolase-Variante mit einer Aminosäure-Sequenz, die in der Natur nicht vorhanden ist, die von einer Vorläufer-Carbonylhydrolase abgeleitet worden ist durch Einführung einer anderen Aminosäure anstelle einer Vielzahl von Aminosäuren-Resten in einer Position in der genannten Carbonylhydrolase, die der Position +76 äquivalent ist, vorzugsweise auch in Kombination mit einer oder mehreren Aminosäure-Rest-Positionen, die äquivalent zu denjenigen sind, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265

15 und/oder +274 nach der Numerierung des *Bacillus amyloliquefaciens*-Subtilisins, wie in WO 95/10615 (Genencor International, veröffentlicht am 20. April 1995) beschrieben.

Zu anderen bevorzugten Protease-Enzymen gehören Protease-Enzyme, bei

25 denen es sich handelt um eine Carbonylhydrolase-Variante, die eine Aminosäure-Sequenz aufweist, die in der Natur nicht vorhanden ist, die abgeleitet worden ist von einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit anderen Aminosäuren durch Ersatz einer Vielzahl der Aminosäure-Reste, wobei die genannte Vielzahl der Aminosäure-Reste, die in dem Vorläufer-Enzym ersetzt worden sind,

30 der Position +210 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste entspricht: +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217,

+218 und +222, wobei die numerierten Positionen einem in der Natur vorkommenden Subtilisin von *Bacillus amyloliquefaciens* entsprechen oder äquivalent zu Aminosäure-Resten in anderen Carbonylhydrolasen oder Subtilisinen (z.B. *Bacillus latus* Subtilisin) sind. Zu bevorzugten Enzymen dieses Typs gehören

5 diejenigen, die Positions-Änderungen in +210, +76, +103, +104, +156 und +166 aufweisen.

Verwendbare Proteasen sind auch beschrieben in den PCT-Publikationen:

WO 95/30010 (The Procter & Gamble Company, publiziert am 09. November 10 1995), WO 95/30011 (The Procter & Gamble Company, publiziert am 09. November 1995), WO 95/29979 (The Procter & Gamble Company, publiziert am 09. November 1995).

Zu Amylasen, die erfindungsgemäß geeignet sind, gehören beispielsweise α -15 Amylasen, wie in dem britischen Patent 1 296 839 (Novo) beschrieben, RAPIDASE[®] von der Firma International Bio-Synthetics, Inc., ENDOLASE von der Firma Novo Industries und TERMAMYL[®] von der Firma Novo Industries.

Die erfindungsgemäß verwendbaren bevorzugten Amylasen haben gemeinsam, daß sie abgeleitet wurden von einer oder mehreren *Bacillus*-Amylasen, insbesondere den *Bacillus* α -Amylasen unter Anwendung der Sequenzgerichteten Mutagenese, unabhängig davon, ob einer, zwei oder mehr Amylasestrände die unmittelbaren Vorläufer sind.

20 25 Wie angegeben, sind für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt Amylasen mit "verbesserter oxidativer Stabilität", trotz der Tatsache, daß sie "optionale, jedoch bevorzugte" Materialien anstatt wesentliche Materialien sind. Solche Amylasen werden nachstehend erläutert, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist:

30 (a) eine Amylase nach der obengenannten WO/94/02597 (Novo Nordisk A/S, publiziert am 03. Februar 1994), weiter erläutert durch eine Mutante, in der der Methionin-Rest, der in der Position 197 der *B. licheniformis* α -Aamyl-

ase, bekannt als TERMAMYL® durch Alanin oder Threonin (vorzugsweise Threonin) ersetzt ist, oder die homologe Positionsvariante einer ähnlichen Stamm-Amylase, z.B. *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* oder *B. stearothermophilus*;

- 5 (b) Amylasen mit verbesserter Stabilität, wie von Genencor International in einem Artikel mit dem Titel "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" beschrieben, vorgelegt auf dem 207. American Chemical Society National Meeting, 13.-17. März 1994, von C. Mitchinson. Darin ist angegeben, daß Bleichmittel in automatischen Geschirrspül-Reinigungsmitteln α -Amylasen inaktivieren, nicht jedoch Amylasen mit verbesserter oxidativer Stabilität, wie sie von der Firma Genencor aus *B. licheniformis* NCIB8061 hergestellt worden sind. Methionin (Met) wurde identifiziert als der wahrscheinlichste Rest, der modifiziert wird. Met wurde auf einmal ersetzt in den Positionen 8,15,197,256,304,366 und 438, wobei man spezifische Mutanten erhielt, unter denen besonders wichtig sind M197L und M197T, wobei die M197T-Variante die stabilste exprimierte Variante ist. Die Stabilität wurde in CASCADE® und SUNLIGHT® gemessen;
- 10 (c) erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind Amylase-Varianten, die eine zusätzliche Modifikation in dem unmittelbaren Vorläufer aufweisen, erhältlich von der Firma Novo Nordisk A/S, und solche, die vom Lieferanten mit dem Handelsnamen DURMAMYL® bezeichnet werden;
- 15 (d) besonders bevorzugt sind Amylase-Varianten, wie sie in WO95/26397 und in der anhängigen PCT-Anmeldung (Novo Nordisk) PCT/DK96/00056 beschrieben sind und die dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Aktivität bei einer Temperatur in dem Bereich von 25 bis 55°C und bei einem pH-Wert in dem Bereich von 8 bis 10 aufweisen, die um mindestens 25 % höher ist als die spezifische Aktivität von Termamyl®, bestimmt unter Anwendung des Phadebas® α -Amylase-Aktivitäts-Assays und hergestellt aus einer alkalophilen *Bacillus*-Species (z.B. den Stämmen NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 und DSM 935), welche die folgende Aminosäure-Sequenz in der N-terminalen Stellung enthalten: His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.

Cellulasen, die erfindungsgemäß verwendbar sind, jedoch nicht bevorzugt sind, sind sowohl bakterielle als auch fungale Cellulasen. In der Regel weisen sie ein pH-Optimum zwischen 5 und 9,5 auf. Geeignete Cellulasen sind in dem US-Patent 4 435 307 (Barbesgaard et al., veröffentlicht am 6. März 1984) beschrieben, in dem fungale Cellulase, hergestellt aus *Humicola insolens* und dem *Humicola*-Stamm DSM1800, oder einem Cellulase 212-bildenden Fungus, der zu dem Genus *Aeromonas* gehört, und Cellulase beschrieben sind, die aus dem Hepatopankreas einer Meeres-Molluske (*Dolabella Auricula Solander*) extrahiert wurde. Geeignete Cellulasen sind auch beschrieben in GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275 und DE-OS-22 47 832. CAREZYME® (Novo) ist besonders geeignet.

Zu geeigneten Lipase-Enzymen für die Verwendung als Reinigungsmittel gehören diejenigen, die von Mikroorganismen der *Pseudomonas*-Gruppe, beispielsweise *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154 gebildet werden, wie in dem britischen Patent 1 1 372 034 beschrieben. Diesbezüglich vgl. auch die Lipasen in der japanischen Patentanmeldung 53 20 487, offengelegt am 24. Februar 1978. Diese Lipase ist erhältlich von der Firma Amano Pharmaceutical Co., Ltd. Nagoya, Japan unter dem Handelsnamen Lipase P "Amano", nachstehend als "Amano-P" bezeichnet. Zu anderen handelsüblichen Lipasen gehören Amano-CES, Lipasen von *Chromobacter viscosum*, beispielsweise *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, im Handel erhältlich von der Firma Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; und außerdem *Chromobacter viscosum*-Lipasen von der Firma US Biochemical Corp., USA, und Disynth Co., Niederlande, und Lipasen von *Pseudomonas gladioli*. Das LIPOLASE®-Enzym, das von *Humicola lanuginosa* stammt und im Handel erhältlich ist von der Firma Novo (vgl. EP-A-341 947), ist eine für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugte Lipase. Ein anderes bevorzugtes Lipase-Enzym ist die D96L-Variante der nativen *Humicola lanuginosa*-Lipase, wie in WO 92/05249 und in Research Disclosure Nr. 35944, 10. März 1994, beide publiziert von Novo, beschrieben. Im allgemeinen sind lipolytische Enzyme weniger bevor-

zugt als Amylasen und/oder Proteasen für automatische Geschirrspül-Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Peroxidase-Enzyme können in Kombination mit Sauerstoffquellen, beispielsweise Percarbonat, Perborat, Persulfat, Wasserstoffperoxid und dgl., verwendet werden. Sie werden in der Regel verwendet zum "Lösungsbleichen", d.h. zur Verhinderung der Übertragung von Farbstoffen oder Pigmenten, die während der Waschvorgänge von Substraten entfernt worden sind, auf andere Substrate in der Waschlösung. Peroxidase-Enzyme sind allgemein bekannt und sie umfassen beispielsweise Meerrettich-Peroxidase, Ligninase und Haloperoxidase, beispielsweise Chloro- und Bromoperoxidase. Peroxidase enthaltende Reinigungsmittel-Zusammensetzungen sind beispielsweise in den Internationalen PCT-Anmeldungen WO 89/099813, publiziert am 19. Oktober 1989, von O. Kirk, abgetreten an Novo Industries A/S beschrieben. Die vorliegende Erfindung umfaßt auch Peroxidase-freie automatische Geschirrspül-Zusammensetzungs-Ausführungsformen..

Ein breiter Bereich von Enzym-Materialien und Methoden zu ihrer Einarbeitung in synthetische Reinigungsmittel-Zusammensetzungen sind auch in dem US-Patent 3 553 139 (McCarty et al, veröffentlicht am 05. Januar 1971) beschrieben. Enzyme sind ferner beschrieben in dem US-Patent 4 101 457 (Place et al., veröffentlicht am 18. Juli 1978) und in dem US-Patent 4 507 219 (Hughes, veröffentlicht am 26. März 1985). Enzyme für die Verwendung in Reinigungsmitteln können nach verschiedenen Methoden stabilisiert werden. Enzym-Stabilisierungsverfahren sind beschrieben und beispielhaft angegeben in dem US-Patent 3 600 319 (Gedge et al., veröffentlicht am 17. August 1971) und in der publizierten europäischen Patentanmeldung 0 199 405, Anmeldungs-Nr. 86 200 586.5, veröffentlicht am 29. Oktober 1986 von Venegas. Enzymstabilisierungs-Systeme sind außerdem beispielsweise beschrieben in dem US-Patent 3 519 570.

Zerlegungsmittel

Wie oben angegeben, kann die erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette außerdem ein Zerlegungsmittel enthaltend. Zerlegungsmittel sind in der Regel in der Tablette in Mengen von etwa 5 bis etwa 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 20 bis etwa 50 Gew.-%, enthalten. Das Zerlegungsmittel kann ein Desintegrationsmittel oder ein Brausemittel sein. Zu geeigneten Desintegrationsmitteln gehören Agentien, die beim Kontakt mit Wasser aufquellen oder das Einströmen und/oder den Ablauf von Wasser erleichtern durch Bildung von Kanälen in den gepreßten und/oder nicht-preßten Anteilen. Jedes bekannte Desintegrationsmittel oder Brausemittel, das für die Verwendung für Wasch- oder Geschirrspül-Zwecke geeignet ist, kann erfindungsgemäß verwendet werden. Zu geeigneten Desintegrationsmitteln gehören Stärke, Stärke-Derivate, Alginate, Carboxymethylcellulose (CMC), Polymere auf Cellulosebasis, Natriumacetat, Aluminiumoxid. Zu geeigneten Brausemitteln gehören diejenigen, die beim Kontakt mit Wasser ein Gas bilden. Geeignet Brausemittel können sein Sauerstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid entwickelnde Spezies. Beispiele für bevorzugte Brausemittel können ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Perborat, Percarbonat, Carbonat, Bicarbonat und Carbonsäuren wie Citronensäure oder Maleinsäure.

20

Veränderungen des pH-Wertes und der Pufferung

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten-Zusammensetzungen können gepuffert sein, d.h. sie sind verhältnismäßig beständig gegen pH-Abfall in Gegenwart von sauren Verschmutzungen. Andere erfindungsgemäße Zusammensetzungen können jedoch ein außergewöhnlich geringes Puffervermögen aufweisen oder sie können praktisch un gepuffert sein. Methoden zur Kontrolle oder zum Variieren des pH-Wertes bei empfohlenen Verwendungsmengen umfassen allgemein die Verwendung nicht nur von Puffern, sondern auch von zusätzlichen Alkalien, Säuren, pH-Veränderungssystemen, Behältern mit zwei Abteilen und dgl. und sind dem Fachmann auf diesem Gebiet allgemein bekannt.

Die erfindungsgemäßen bevorzugten Zusammensetzungen enthalten eine pH-Einstellungs-Komponente, die ausgewählt wird aus wasserlöslichen alkali-schen anorganischen Salzen und wasserlöslichen organischen oder anorgani-schen Buildern. Die pH-Einstellungs-Komponenten werden so ausgewählt, daß dann, wenn die Zusammensetzung in Wasser in einer Konzentration von 1000 bis 10 000 ppm gelöst wird, der pH-Wert in dem Bereich oberhalb etwa 8, vorzugsweise bei etwa 9,5 bis etwa 11, bleibt. Die erfindungsgemäß bevor-zugte Phosphat-freie pH-Einstellungs-Komponente wird ausgewählt aus der

5 10 Gruppe, die besteht aus

- (i) Natriumcarbonat oder -sesquicarbonat;
- (ii) Natriumsilicat, vorzugsweise wasserfreiem Natriumsilicat mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von etwa 1:1 bis etwa 2:1 und Mischungen davon mit begrenzten Mengen an Natriummetasilicat;

15 (iii) Natriumcitrat;

- (iv) Citronensäure;
- (v) Natriumbicarbonat;
- (vi) Natriumborat, vorzugsweise Borax;
- (vii) Natriumhydroxid; und

20 (viii) Mischungen von (i)-(vii).

Bevorzugte Ausführungsformen enthalten niedrige Gehalte an Silicat (d.h. et-wa 3 bis etwa 10 % SiO_2).

25 30 Die Menge der pH-Einstellungs-Komponente in der erfindungsgemäßen Zu-sammensetzung beträgt vorzugsweise etwa 1 bis etwa 50 % des Gewichts der Zusammensetzung. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die pH-Einstellungs-Komponente in der Zusammensetzung in einer Menge von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%, vorhan-den.

Wasserlösliche Silicate

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner wasserlösliche Silicate enthalten. Bei den wasserlöslichen Silicaten handelt es sich hier um beliebige Silicate, die bis zu einem solchen Grade löslich sind, daß sie die

- 5 Detachier/Filmbildungs-Eigenschaften der ADD-Zusammensetzung nicht nachteilig beeinflussen.

Beispiele für Silicate sind Natriummetasilicat und ganz allgemein Alkalimetallsilicate, insbesondere solche mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis in dem Be-

- 10 reich von 1,6:1 bis 3,2:1, vorzugsweise mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von etwa 1,0 bis etwa 3,0; sowie schichtenförmige Silicate, beispielsweise die schichtenförmigen Natriumsilicate, wie sie in dem US-Patent 4 664 839 (H.P. Rieck, veröffentlicht am 12. Mai 1987) beschrieben sind. NaSKS-6® ist ein kristallines schichtenförmiges Silicat, das von der Firma Hoechst auf den Markt
- 15 gebracht worden ist (allgemein hier abgekürzt als "SKS-6") bezeichnet. Anders als Zeolith-Builder enthalten Na SKS-6 und andere wasserlösliche Silicate, die erfindungsgemäß verwendbar sind, kein Aluminium. NaSKS-6 ist die δ - Na_2SiO_5 -Form von schichtenförmigem Silicat und es kann nach Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in DE-A-3 417 649 und DE-A-37 42
- 20 043 beschrieben sind. SKS-6 ist ein für die erfindungsgemäße Verwendung bevorzugtes schichtenförmiges Silicat, es können aber auch andere derartige schichtenförmige Silicate verwendet werden, beispielsweise solche mit der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}.y\text{H}_2\text{O}$, worin M für Natrium oder Wasserstoff, x für eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise für die Zahl 2, und y für eine Zahl
- 25 von 0 bis 20, vorzugsweise für die Zahl 0, stehen. Zu verschiedenen anderen schichtenförmigen Silicaten von der Firma Hoechst gehören NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 in Form der α -, β - und γ -Formen. Andere Silicate können ebenfalls verwendet werden, beispielsweise Magnesiumsilicat, das als Härtungsmittel in körnigen Formulierungen, als Stabilisierungsmittel für Sauerstoff-Bleichmittel und als eine Komponente von Schaumbildungs-Kontroll-
- 30 Systemen dienen kann.

Zu Silicaten, die insbesondere verwendbar sind für automatische Geschirr-spül-(ADD)-Anwendungszwecke gehören körnige wasserfreie 2-Ratio-Silicate, z.B. BRITESIL® H20 von der Firma PQ Corp. und das üblicherweise gelieferte BRITESIL® H24, obgleich flüssige Sorten verschiedener Silicate verwendet

5 werden können, wenn die ADD-Zusammensetzung in flüssiger Form vorliegt. Innerhalb der Sicherheitsgrenzen können Natriummetasilicat oder Natriumhydroxid allein oder in Kombination mit anderen Silicaten in einem ADD-Kontext verwendet werden, um den Wasch-pH-Wert auf den gewünschten Wert zu erhöhen.

10 Chelatbildner

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung können gegebenenfalls ein oder mehrere Übergangsmetall-selektive Sequestermittel, "Chelatbildner" oder

15 "Chelat-bildende Agentien", beispielsweise Eisen- und/oder Kupfer- und/oder Mangan-Chelatbildner enthalten. Erfindungsgemäß verwendbare Chelatbildner können ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Aminocarboxylaten, Phosphonaten (insbesondere den Aminophosphonaten), polyfunktionell substituierten aromatischen Chelatbildnern und Mischungen davon. Ohne an

20 irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß der Effekt dieser Materialien zum Teil zurückzuführen ist auf ihre außergewöhnliche Fähigkeit, Eisen, Kupfer und Mangan in Waschlösungen zu kontrollieren, die bekannt dafür sind, daß sie Wasserstoffperoxid und/oder Bleichmittelaktivatoren zersetzen; zu anderen Effekten gehören die Verhinderung der Bildung eines

25 anorganischen Films oder die Verhinderung von Ablagerungen. Zu handelsüblichen Chelatbildnern für die erfindungsgemäße Verwendung gehören diejenigen der DEQUEST®-Reihe und Chelatbildner von den Firmen Monsanto, DuPont und Nalco, Inc.

30 Aminocarboxylate, die als optionale Chelatbildner verwendbar sind, werden ferner erläutert durch Ethylenediamintetraacetate, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriacetate, Nitrilotriacetate, Ethylenediamin-tetrapropionate, Triethylen-

tetraminhexacetate, Diethylentriamin-pentaacetate und Ethanoldiglycine, Alkalimetall-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze davon. Im allgemeinen können Chelatbildungs-Gemische für eine Kombination von Funktionen verwendet werden, beispielsweise für die Kontrolle von mehreren Übergangsmetallen, für die Langzeit-Stabilisierung eines Produkts und/oder für die Kontrolle von ausgefällten Übergangsmetalloxiden und/oder -hydroxiden.

5 Polyfunktionell substituierte aromatische Chelatbildner sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbar (vgl. US-Patent 3 812 10 044 (Connor et al., veröffentlicht am 21. Mai 1974)). Bevorzugte Verbindungen dieses Typs in der Säureform sind Dihydroxydisulfobenzole wie 1,2-Dihydroxy-3,5-disulfobenzol.

15 Ein besonders bevorzugter biologisch abbaubarer Chelatbildner für die erfindungsgemäße Verwendung ist Ethylendiamindisuccinat ("EDDS"), insbesondere (jedoch nicht beschränkt darauf) das [S,S]-Isomere, wie in dem US-Patent 4 704 233 (Hartman und Perkins, veröffentlicht am 3. November 1987) beschrieben. Das Trinatriumsalz ist bevorzugt, obgleich auch andere Formen, z.B. die Magnesiumsalze, verwendet werden können.

20 25 Aminophosphonate sind ebenfalls für die Verwendung als Chelatbildner in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet, zumindest wenn niedrige Gehalte an Gesamtphosphor in den Reinigungsmittel-Zusammensetzungen akzeptabel sind, und dazu gehören die Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonate) und die Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonate). Vorzugsweise enthalten diese Aminophosphonate keine Alkyl- oder Alkenylgruppen mit mehr als etwa 6 Kohlenstoffatomen.

30 Wenn sie verwendet werden, machen die Chelatbildner oder Übergangsmetal-selektiven Sequestriermittel vorzugsweise etwa 0,001 bis etwa 10 %, besonders bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 1 % des Gewichtes der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus.

Kristallwachstums-Inhibitorkomponente

Die Reinigungsmittel-Tabletten können vorzugsweise eine Kristallwachstums-

5 Inhibitorkomponente, vorzugsweise eine Organodiphosphonsäure-
Komponente enthalten, die besonders bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis
5 %, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht der
Zusammensetzungen, darin enthalten ist.

10 Unter einer Organodiphosphonsäure ist hier eine Organodiphosphonsäure zu
verstehen, die keinen Stickstoff als Teil ihrer chemische Struktur enthält. Diese
Definition schließt deshalb die Organoaminophosphonate aus, die jedoch in
den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schwermetallionen-
Sequestriermittel-Komponenten enthalten sein können.

15 Die Organodiphosphonsäure ist vorzugsweise eine C₁-C₄-Diphosphonsäure,
insbesondere eine C₂-Diphosphonsäure, beispielsweise Ethylendiphosphon-
säure, oder, am meisten bevorzugt, Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure
(HEDP), und sie kann in einer teilweise oder vollständig ionisierten Form, ins-
20 besondere als Salz oder Komplex, vorhanden sein.

Dispergiermittel-Polymer

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten zusätzlich ein

25 Dispergiermittel-Polymer. Falls vorhanden, ist ein Dispergiermittel-Polymer in
den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel in Mengen in dem
Bereich von 0 bis etwa 25 %, vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 20 %, be-
sonders von etwa 1 bis etwa 8 %, bezogen auf das Gewicht der Zusam-
mensetzung, enthalten. Dispergiermittel-Polymer sind verwendbar zur Verbesse-
30 rung der Filmbildungs-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammenset-
zungen, insbesondere bei Ausführungsformen mit höherem pH-Wert, z.B. sol-
chen, in denen der pH-Wert der Waschflüssigkeit etwa 9,5 übersteigt. Beson-

ders bevorzugt sind Polymere, welche die Ablagerung von Calciumcarbonat oder Magnesiumsilicat auf Geschirr verhindern.

Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Dispergiermittel-Polymeren

- 5 werden weiter erläutert durch die in dem US-Patent 4 339 080 (Murphy, veröffentlicht am 5. April 1983) beschriebenen filmbildenden Polymeren.

Geeignete Polymere sind vorzugsweise mindestens teilweise neutralisierte

Polyacrylsäuren oder Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammonium

- 10 (z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammonium)-Salze von Polycarbonsäuren. Die Alkalimetall-, insbesondere die Natriumsalze, sind am meisten bevorzugt. Obgleich das Molekulargewicht des Polymers über einen breiten Bereich variieren kann, beträgt es vorzugsweise etwa 1000 bis etwa 500 000, besonders bevorzugt etwa 1000 bis etwa 250 000 und am meisten bevorzugt, insbesondere dann, wenn die Zusammensetzung für die Verwendung in automatischen
- 15 Geschirrspülern in Nordamerika bestimmt ist, etwa 1000 bis etwa 5000.

Zu anderen geeigneten Dispergiermittel-Polymeren gehören solche, wie sie in dem US-Patent 3 308 067 Dispergiermittel-Polymer (Diehl, veröffentlicht am

- 20 07. März 1967) beschrieben sind. Zu ungesättigten monomeren Säuren, die polymerisiert werden können unter Bildung von geeigneten Dispergiermittel-Polymeren gehören Acrylsäure, Maleinsäure (oder Maleinsäureanhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure. Die Anwesenheit von monomeren Segmenten, die keine Carboxylat-Reste enthalten, wie Methylvinylether, Styrol, Ethylen und dgl., ist zweckmäßig, vorausgesetzt, daß diese Segmente nicht mehr als etwa 50 Gew.-% des Dispergiermittel-Polymer darstellen.
- 25

Es können Copolymeren von Acrylamid und Acrylat mit einem Molekulargewicht

- 30 von etwa 3000 bis etwa 100 000, vorzugsweise von etwa 4000 bis etwa 20 000, und einem Acrylamid-Gehalt von weniger als etwa 50 %, vorzugsweise weniger als etwa 20 %, bezogen auf das Gewicht des Dispergiermittel-

Polymers, verwendet werden. Am meisten bevorzugt hat ein solches Dispergiermittel-Polymer ein Molekulargewicht von etwa 4000 bis etwa 20 000 und einen Acrylamid-Gehalt von etwa 0 bis etwa 15 %, bezogen auf das Gewicht des Polymers.

5

Besonders bevorzugte Dispergiermittel-Polymer sind modifizierte Polyacrylat-Copolymere mit niedrigem Molekulargewicht. Diese Copolymeren enthalten als Monomer-Einheiten: (a) etwa 90 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 80 bis etwa 20 Gew.-% Acrylsäure oder ein Salz derselben und (b) etwa 10 bis 10 etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 80 Gew.-% eines Acrylsäure-Monomers eines Salzes derselben und sie haben die allgemeine Formel - $[(C(R^2)C(R^1)(C(O)OR^3)]$, worin die scheinbar nicht ausgeglichenen Valenzen tatsächlich besetzt sind durch Wasserstoff und mindestens einen der Substituenten R^1 , R^2 oder R^3 , wobei R^1 oder R^2 vorzugsweise für eine C_1 - C_4 -Alkyl- 15 oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe steht; R^1 oder R^2 kann ein Wasserstoffatom sein und R^3 kann ein Wasserstoffatom oder Alkalimetallsalz sein. Am meisten bevorzugt ist ein substituiertes Acrylsäure-Monomer, worin R^1 für Methyl, R^2 für Wasserstoff und R^3 für Natrium stehen.

20 Ein geeignetes Polyacrylat-Dispergiermittel-Polymer mit einem niedrigen Molekulargewicht hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von weniger als etwa 15 000, besonders bevorzugt von etwa 500 bis etwa 10 000, am meisten bevorzugt von etwa 1000 bis etwa 5000. Das für die erfindungsgemäße Verwendung am meisten bevorzugte Polyacrylat-Copolymer hat ein Molekulargewicht von 25 etwa 3500 und besteht in der vollständig neutralisierten Form des Polymers aus etwa 70 Gew.-% Acrylsäure und etwa 30 Gew.-% Methacrylsäure.

Zu anderen geeigneten modifizierten Polyacrylat-Copolymeren gehören die Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht von ungesättigten aliphatischen 30 Carbonsäuren, wie sie in den US-Patenten 4 530 766 und 5 084 535 beschrieben sind.

In agglomerierten Formen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wässrige Lösungen von Polymer-Dispergiermitteln als flüssige Bindemittel verwendet werden zur Herstellung des Agglomerats (insbesondere dann, wenn die Zusammensetzung aus einem Gemisch von Natriumcitrat und Natriumcarbonat besteht). Besonders bevorzugt sind Polyacrylate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 10 000 und Acrylat/Maleat- oder Acrylat/Fumarat-Copolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2000 bis etwa 80 000 und einem Verhältnis von Acrylat- zu Maleat- oder Fumarat-Segmenten von etwa 30:1 bis etwa 1:2. Beispiele für solche Copolymere auf der Basis einer Mischung von ungesättigten Mono- und Dicarboxylat-Monomeren sind in der am 15. Dezember 1982 veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 66 915 beschrieben.

Zu anderen erfindungsgemäß verwendbaren Dispergiermittel-Polymeren gehören die Polyethylenglycole und Polypropylenglycole mit einem Molekulargewicht von etwa 950 bis etwa 30 000, die von der Firma Dow Chemical Company, Midland, Michigan, erhalten werden können. Diese Verbindungen, die einen Schmelzpunkt innerhalb des Bereiches von etwa 30 bis etwa 100°C haben, können beispielsweise erhalten werden mit Molekulargewichten von 1450, 3400, 4500, 6000, 7400, 9500 und 20000. Diese Verbindungen werden hergestellt durch Polymerisation von Ethylenglycol oder Propylenglycol mit der erforderlichen Anzahl Molen Ethylen- oder Propylenoxid unter Erzielung des gewünschten Molekulargewichts und des Schmelzpunktes von jeweils Polyethylenglycol und Polypropylenglycol. Die Polyethylen-, Polypropylen- und gemischten Glycole werden hier unter Verwendung der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O})_o\text{OH}$ bezeichnet, in der m, n und o ganze Zahlen darstellen, die den obengenannten Molekulargewichts- und Temperatur-Anforderungen genügen.

Zu weiteren Dispergiermittel-Polymeren, die erfindungsgemäß verwendbar sind, gehören die Cellulosesulfatester, z.B. Celluloseacetatsulfat, Cellulosesulfat, Hydroxyethylcellulosesulfat, Methylcellulosesulfat und Hydroxypropylcellu-

losesulfat. Natriumcellulosulfat ist das am meisten bevorzugte Polymer dieser Gruppe.

Ebenfalls geeignet sind die Cellulose-Derivate wie Celluloseacetat, Cellulose,

- 5 Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose. Diese Dispergiermittel-Polymeren haben auch den zusätzlichen Vorteil, daß sie die Fleckenbildung und Filmbildung auf hydrophoben Oberflächen, z.B. von Kunststoff, verringern. Andere geeignete Dispergiermittel-Polymeren sind die carboxylierten Polysaccharide, insbesondere Stärken,
- 10 Cellulosen und Alginate, wie in dem US-Patent 3 723 322 (Diehl, veröffentlicht am 27. März 1973) beschrieben; die Dextrinester von Polycarbonsäuren, wie in dem US-Patent 3 929 107 (Thompson, veröffentlicht am 11. November 1975) beschrieben; die Hydroxyalkylstärkeether, Stärkeester, oxidierte Stärken, Dextrine und Stärkehydrolysate, wie in dem US-Patent 3 803 285
- 15 (Jensen, veröffentlicht am 9. April 1974) beschrieben; die carboxylierten Stärken, wie in dem US-Patent 3 629 121 (Eldib, veröffentlicht am 21. Dezember 1971) beschrieben; und die Dextrinstärken, wie in dem US-Patent 4 141 841 (McDonald, veröffentlicht am 27. Februar 1979) beschrieben. Bevorzugte, von Cellulose abgeleitete Dispergiermittel-Polymeren sind die Carboxymethylcellulosen.
- 20

Eine weitere Gruppe von akzeptablen Dispergiermitteln sind die organischen Dispergiermittel-Polymeren wie Polyaspartat.

25 Polymeres Soil-Release-Agens

Bekannte polymere Soil-Release-Agentien, nachstehend als "SRA" bezeichnet, können gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Tabletten-Zusammensetzungen verwendet werden. Wenn sie verwendet werden, machen die SRA im allgemeinen etwa 0,01 bis 10,0 %, in der Regel 0,1 bis 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3,0 % des Gewichtes der Zusammensetzung aus.

Bevorzugte SRA weisen in der Regel hydrophile Segmente auf, welche die Oberfläche von hydrophoben Fasern, wie Polyester und Nylon, hydrophil machen, und sie weisen hydrophobe Segmente auf, die sich auf hydrophoben Fasern ablagern und daran haften bleiben bis zur Beendigung der Wasch- und

- 5 Spülzyklen, wodurch sie als Verankerung für die hydrophilen Segmente dienen. Dadurch kann es möglich sein, Flecken, die nach der Behandlung mit SRA auftreten, in späteren Wascharbeitsgängen leichter zu entfernen. Alternativ verhindern diese hydrophob-modifizierten Polymeren in automatischen Geschirrspül-Zusammensetzungen die Wiederablagerung auf hydrophoben
- 10 Oberfläche wie Kunststoff und ergeben den zusätzlichen Vorteil einer verbesserten Detachier- und Filmbildung auf hydrophoben Oberflächen. Die am meisten geeigneten Polymeren für diese Anwendungszwecke sind die hydrophob modifizierten Polyacrylate.
- 15 Die SRA können eine Vielzahl von geladenen, beispielsweise anionischen oder sogar kationischen (vgl. US-Patent 4 956 447), sowie auch nicht-geladenen Monomer-Einheiten umfassen und ihre Strukturen können linear, verzweigt oder sogar sternförmig sein. Sie können Endgruppen-Reste umfassen, die besonders wirksam sind in bezug auf die Kontrolle des Molekulargewichts oder in bezug auf die Veränderungen der physikalischen oder oberflächenaktiven Eigenschaften. Die Strukturen und Ladungsverteilungen können an die Verwendung für verschiedene Faser- oder Textil-Typen und für variierende Reinigungsmittel- oder Reinigungsmitteladditiv-Produkte angepaßt werden.
- 20
- 25 Zu bevorzugten SRA gehören oligomere Terephthalatester, die in der Regel nach Verfahren hergestellt werden, die umfassen mindestens eine Umestierung/Oligomerisation, häufig mit einem Metall-Katalysator wie Titan(IV)alkoxid. Diese Ester können hergestellt werden unter Verwendung zusätzlicher Monomerer, die an eins, zwei, drei, vier oder mehr Positionen in die Ester-Struktur eingebaut werden können, ohne daß sie natürlich eine dicht vernetzte Ge-
30 samtstruktur bilden.

Zu geeigneten SRA gehören ein sulfonierte Produkt eines im wesentlichen linearen Ester-Oligomers, bestehend aus einem oligomeren Ester-Grundgerüst aus wiederkehrenden Terephthaloyl- und Oxyalkylenoxy-Einheiten und von

5 Allyl abgeleiteten sulfonierte Endgruppen-Resten, die kovalent an das Grundgerüst gebunden sind, wie z.B. beschrieben in dem US-Patent 4 968 451 (J.J. Scheibel und E.P. Gosselink, veröffentlicht am 6. November 1990); diese Ester-Oligomeren können hergestellt werden durch (a) Ethoxylierung von Allyalkohol, (b) Umsetzung des Produkts von (a) mit Dimethylterephthalat

10 ("DMT") und 1,2-Propylenglycol ("PG") in einem zweistufigen Umestee- rungs/Oligomerisations-Verfahren und (c) Umsetzung des Produkts von (b) mit Natriummetabisulfit in Wasser; die nicht-ionischen, mit Endgruppen versehenen 1,2-Propylenglycol/Polyoxyethylenterephthalatpolyester nach dem US-Patent 4 711 730 (Gosselink et al., veröffentlicht am 8. Dezember 1987), z.B. diejenigen, die durch Umesterung/Oligomerisation von Poly(ethylenglycol)methyl- ether, DMT, PG und Poly(ethylenglycol) ("PEG") hergestellt werden; die teilweise und vollständig anionischen, mit Endgruppen versehenen oligomeren Ester gemäß US-Patent 4 721 580 (Gosselink, veröffentlicht am 26. Januar 1988), z.B. Oligomere von Ethylenglycol ("EG"), PG, DMT und Na-3,6-dioxa-8-

15 hydroxyoctansulfonat; die nicht-ionischen, mit Endgruppen versehenen Block-Polyester-Oligomer-Verbindungen nach dem US-Patent 4 702 857 (Gosselink, veröffentlicht am 27. Oktober 1987), die beispielsweise aus DMT, mit Me- Endgruppe versehenem PEG und EG und/oder PG oder einer Kombination von DMT, EG und/oder PG, mit Me Endgruppen versehenem PEG und Na-

20 Dimethyl-5-sulfoisophthalat hergestellt werden; und die anionischen, insbesondere mit Sulfoaroyl-Endgruppen versehenen Terephthalatester gemäß US- Patent 4 877 896 (Maldonado, Gosselink et al., veröffentlicht am 31. Oktober 1989), wobei die zuletzt genannten typische SRA sind, die sowohl in Wasch- als auch in Textilkonditionier-Produkten verwendbar sind, für die ein Beispiel

25 eine Ester-Zusammensetzung ist, die hergestellt wird aus m- Sulfobenzoësäure-mononatriumsalz, PG und DMT, gegebenenfalls, jedoch vorzugsweise außerdem enthaltend zugesetztes PEG, z.B. PEG 3400.

Die SRA enthalten außerdem einfache Copolymer-Blöcke von Ethylen-terephthalat oder Propylenterephthalat mit Polyethylenoxid oder Polypropylen-oxidterephthalat (vgl. US-Patent 3 959 230 (Hays, 25. Mai 1976) und US-

- 5 Patent 3 893 929 (Basadur) 8. July 1975); Cellulose-Derivate, z.B. die Hydroxyethercellulose-Polymeren, erhältlich als METHOCEL von der Firma Dow; und die C₁-C₄-Alkylcellulosen und C₄-Hydroxyalkylcellulosen (vgl. US-Patent 4 000 093 (Nicol et al., 28. Dezember 1976). Zu geeigneten SRA, die durch hydrophobe Poly(vinylester)-Segmente charakterisiert sind, gehören
- 10 Ppropf-Copolymere von Poly(vinylester), z.B. C₁-C₆-Vinylestern, vorzugsweise Poly(vinylacetat), die auf Polyalkylenoxid-Grundgerüste aufgepropft sind (vgl. die am 22. April 1987 veröffentlichte europäische Patentanmeldung 0 219 048 von Kud et al.). Zu im Handel erhältlichen Beispielen gehören SOKALAN SRA, z.B. SOKALAN HP-22, erhältlich von der Firma BASF, Deutschland. Andere
- 15 SRA sind Polyester mit wiederkehrenden Einheiten, die 10 bis 15 Gew.-% Ethylenterephthalat zusammen mit 90 bis 80 Gew.-% Polyoxyethylenterephthalat enthalten, abgeleitet von einem Polyoxyethylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 bis 5000. Zu handelsüblichen Beispielen gehören ZELCON 5126 der Firma Dupont und MILEASE T der Firma ICI.

20 Ein anderes bevorzugtes SRA ist ein Oligomer mit der empirischen Formel (CAP)₂(EG/PG)₅(T)₅(SIP)₁, das umfaßt Terephthaloyl (T)-, Sulfoisophthaloyl (SIP)-, Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propyle (EG/PG)-Einheiten und vorzugsweise abgeschlossen ist mit Endgruppen (CAP), vorzugsweise modifizierten

- 25 Isethionaten, z.B. in einem Oligomer, das 1 Sulfoisophthaloyl-Einheit, 5 Terephthaloyl-Einheiten, Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propyleneoxy-Einheiten in einem definierten Verhältnis, vorzugsweise von etwa 0,5:1 bis etwa 10:1, und zwei Endgruppen-Einheiten enthält, die von Natrium-2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonat abgeleitet sind. Die genannten SRA enthalten vorzugsweise ferner 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Oligomers, eines die Kristallinität verminderten Stabilisators, z.B. eines anionischen Tensids, wie lineares Natriumdodecylbenzolsulfonat oder eines Vertreters, ausgewählt aus

der Gruppe der Xylo-, Cumol- und Toluolsulfonate oder Mischungen davon, wobei diese Stabilisatoren oder Modifizierungsmittel in den Synthese-Behälter eingeführt werden können, wie in dem US-Patent 5 415 807 (Gosselink, Pan, Kellett und Hall, veröffentlicht am 16. Mai 1995) angegeben. Zu geeigneten

- 5 Monomeren für die obengenannten SRA gehören Na-2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonat, DMT, Na-Dimethyl-5-sulfoisophthalat, EG und PG.

Eine weitere Gruppe von bevorzugten SRA sind oligomere Ester, die enthalten

- (1) ein Grundgerüst aus (a) mindestens einer Einheit, ausgewählt aus der
- 10 Gruppe, die besteht aus Dihydroxysulfonaten, Polyhydroxysulfonaten, einer Einheit, die mindestens trifunktionell ist, wodurch Ester-Bindungen gebildet werden, die zu einem verzweigten Oligomer-Grundgerüst führen, und Kombinationen davon; (b) mindestens einer Einheit, bei der es sich um einen Terephthaloyl-Rest handelt; und (c) mindestens einer nicht-sulfonierten Ein-
- 15 heit, bei der es sich um einen 1,2-Oxyalkylenoxy-Rest handelt; und (2) eine oder mehrere Endgruppen-Einheiten, ausgewählt aus nicht-ionischen Endgruppen-Einheiten, anionischen Endgruppen-Einheiten, z.B. alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten, Isethionaten, alkoxylierten Propansulfonaten, alkoxylierten Propandisulfonaten, alkoxylierten Phenolsulfonaten, Sulfoaroyl-
- 20 Derivaten und Mischungen davon. Bevorzugte derartige Ester sind solche mit der empirischen Formel:

$$\{(CAP)x(EG/PG)y'(DEG)y''(PEG)y'''(T)z(SIP)z'(SEG)q(B)m\}$$

- 25 worin CAP, EG/PG, PEG, T und SIP wie oben definiert sind, (DEG) für Di(oxyethylen)oxy-Einheiten steht; (SEG) für Einheiten steht, die von dem Sulfoethylether von Glycerin abgeleitet sind, und für verwandte Molekül-Einheiten; (B) steht für Verzweigungs-Einheiten, die mindestens trifunktionell sind, wodurch Ester-Bindungen gebildet werden, so daß ein verzweigtes Oligomer-Grundgerüst erhalten wird; x für eine Zahl von etwa 1 bis etwa 12; y' für eine Zahl von etwa 0,5 bis etwa 25; y'' für eine Zahl von 0 bis etwa 12; y''' für eine Zahl von 0 bis etwa 10 stehen; y'+y''+y''' steht für eine Gesamtzahl von
- 30

etwa 0,5 bis etwa 25; z steht für eine Zahl von etwa 1,5 bis etwa 25; z' steht für eine Zahl von 0 bis etwa 12; z + z' steht für eine Gesamtzahl von etwa 1,5 bis etwa 25; q steht für eine Zahl von etwa 0,05 bis etwa 12; m steht für eine Zahl von etwa 0,01 bis etwa 10; und x, y', y'', y''', z, z', q und m stehen für die durch-
- 5 schnittliche Anzahl der Mole der entsprechenden Einheiten pro Mol des ge-
nannten Esters, wobei der genannte Ester ein Molekulargewicht in dem Be-
reich von etwa 500 bis etwa 5000 hat.

Zu bevorzugten SEG- und CAP-Monomeren für die obengenannten Ester ge-
10 hören Na-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonat ("SEG"), Na-2-{2-(2-hydrox-
yethoxy)ethoxy}ethansulfonat ("SE3") und seine Homologen und Mischung
davon und die Produkte der Ethoxylierung und Sulfonierung von Allylalkohol.
Zu den bevorzugten SRA-Estern in dieser Klasse gehören das Produkt der
15 Umesterung und Oligomerisierung von Natrium-2-{2-(2-hydroxyethoxy)eth-
oxy}ethansulfonat und/oder Natrium-2-[2-{2-(2-hydroxyethoxy)-ethoxy}ethoxy]-
ethansulfonat, DMT, Natrium-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonat, EG und
PG unter Verwendung eines geeigneten Ti(IV)-Katalysators und das als
20 (CAP)₂(T)₅(EG/PG)_{1,4}(SEG)_{2,5}(B)_{0,13} bezeichnet werden kann, worin CAP steht
für (Na⁺-O₃S[CH₂CH₂O]_{3,5})⁻ und B steht für eine Glycerin-Einheit, wobei das
Molverhältnis EG/PG etwa 1,7:1 beträgt, bestimmt durch konventionelle Ga-
schromatographie nach der vollständigen Hydrolyse.

Zu weiteren Klassen von SRA gehören (I) nicht-ionische Terephthalate, in de-
nen Diisocyanat-Kupplerverbindungen verwendet werden, um polymere
25 Esterstrukturen zu bilden (vgl. US-Patent 4 201 824 (Violland et al) und US-
Patent 4 240 918 (Lagasse et al); (II) SRA mit Carboxylat-Endgruppen, herge-
stellt durch Addition von Trimellithsäureanhydrid an bekannte SRA zu Um-
wandlung der terminalen Hydroxylgruppen in Trimellithatester. Bei einer ge-
eigneten Auswahl des Katalysators bildet das Trimellithsäureanhydrid Bindun-
30 gen an die Endgruppen der Polymers über einen Ester der isolierten Carbo-
säure von Trimellithsäureanhydrid anstatt durch Öffnung der Anhydrid-Bin-
dung. Als Ausgangsmaterialien können entweder nicht-ionische oder anioni-

sche SRA verwendet werden, solange sie Hydroxyl-Endgruppen aufweisen, die verestert werden können (vgl. US-Patent 4 525 524 (Tung et al)); (III) auf anionischem Terephthalat basierende SRA des Urethan-gebundenen Typs (vgl. US-Patent 4 201 824 (Violland et al)); (IV) Poly(vinylcaprolactam) und 5 verwandte Copolymeren mit Monomeren, wie Vinylpyrrolidon und/oder Dimethylaminoethylmethacrylat einschließlich sowohl der nicht-ionischen als auch der kationischen Polymeren (vgl. US-Patent 4 579 681 (Ruppert et al)); (V) Pprop-Copolymeren zusätzlich zu den SOKALAN-Typen der Firma BASF, hergestellt durch Aufpropfen von Acryl-Monomeren auf die sulfonierte Polyester. Diese 10 SRA weisen, wie angegeben ist, eine Soil-Release- und -Wiederablagerungs-Aktivität ähnlich denjenigen der bekannten Celluloseether auf (vgl. EP-A-279 134 (1988, Rhone-Poulenc Chemie); (VI) Aufpropfungen von Vinylmonomeren, wie Acrylsäure und Vinylacetat, auf Proteine wie Caseine (vgl. EP-A-457 205 (BASF, 1991)); (VII) Polyestepolyamid-SRA, hergestellt durch Kondensierungen von Adipinsäure, Caprolactam und Polyethylenglycol, insbesondere zur 15 Behandlung von Polyamid-Geweben (vgl. Bevan et al., DE 23 35 044 (Unilever N.V., 1974)) Weitere verwendbare SRA sind in den US-Patenten 4 240 918, 4 787 989, 4 525 524 und 4 877 896 beschrieben.

20 Ton-Schmutzentfernungs/Anti-Wiederablagerungs-Agentien

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls auch wasserlösliche ethoxylierte Amine mit Ton-Schmutzentfernungs- und Anti-Wiederablagerungs-Eigenschaften aufweisen. Körnige Zusammensetzungen, 25 die diese Verbindungen enthalten, enthalten in der Regel etwa 0,01 bis etwa 10,0 Gew.-% wasserlösliche ethoxylierte Amine; flüssige Reinigungsmittel-Zusammensetzungen enthalten in der Regel etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%.

Das am meisten bevorzugte Soil-Release- und Anti-Wiederablagerungs-Agents 30 ist ethoxyliertes Tetraethylenpentamin. Beispielhafte ethoxylierte Amine sind ferner in dem US-Patent 4 597 898 (VanderMeer, veröffentlicht am 1. Juli 1986) beschrieben: Eine weitere Gruppe von bevorzugten Ton-Schmutzent-

29.10.99
93

fernungs-Anti-Wiederablagerungs-Mitteln sind die in der europäischen Patentanmeldung 111 965 (Oh und Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984) beschriebenen kationischen Verbindungen. Zu weiteren Ton-Schmutzentfernungs/Anti-Wiederablagerungs-Agentien, die verwendet werden können, gehören die ethoxylierten Amin-Polymeren, wie sie in der europäischen Patentanmeldung 111 984 (Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984) beschrieben sind; die zwitterionischen Polymeren, wie sie in der europäischen Patentanmeldung 112 592 (Gosselink, veröffentlicht am 4. Juli 1984) beschrieben sind; und die in dem US-Patent 4 548 744 (Connor, veröffentlicht am 22. Oktober 1985) beschriebenen Aminoxide. Es können auch andere Ton-Schmutzentfernungs- und/oder Anti-Wiederablagerungs-Agentien, wie sie allgemein bekannt sind, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden (vgl. US-Patent 4 891 160 (VanderMeer, veröffentlicht am 2. Januar 1990) und WO 95/32272 (veröffentlicht am 30. November 1995)). Ein anderer Typ von bevorzugten Anti-Wiederablagerungs-Agentien umfaßt die Carboxymethylcellulose (CMC)-Materialien. Diese Materialien sind in dem Stand der Technik allgemein bekannt.

Korrosionsinhibitor-Verbindung

20 Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten, die für die Verwendung in Geschirrspül-Verfahren geeignet sind, können Korrosionsinhibitoren enthalten, die vorzugsweise ausgewählt werden aus organischen Silberbeschichtungsmitteln, insbesondere Paraffin, Stickstoff enthaltenden Korrosions-Inhibitor-25 Verbindungen und Mn(II)-Verbindungen, insbesondere Mn(II)-Salzen von organischen Liganden.

Organische Silberbeschichtungsmittel sind in der PCT-Publikation WO94/16047 und in der anhängigen europäischen Patentanmeldung EP-A-0 690 122 beschrieben. Stickstoff enthaltende Korrosionsinhibitor-Verbindungen sind in der anhängigen europäischen Patentanmeldung EP-A-0 634 478 beschrieben. Mn(II)-Verbindungen für die Verwendung zur Korrosionsinhibierung

sind in der anhängigen europäischen Patentanmeldung EP-A-0 672 749 beschrieben. Das organische Silberbeschichtungsmittel kann in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, zugegeben werden.

5

Die funktionelle Rolle des Silberbeschichtungsmittels besteht darin, "bei der Verwendung" eine Schutzüberzugsschicht auf Silberwaren-Komponenten der Geschirrspülerfüllung, der die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zugesetzt werden sollen, zu bilden. Das Silberbeschichtungsmittel sollte daher 10 eine hohe Affinität für die Haftung an massiven Silber-Oberflächen haben, insbesondere wenn es als eine Komponente einer wässrigen Wasch- und Bleich-Lösung vorliegt, mit der die massiven Silber-Oberflächen behandelt werden.

Zu erfindungsgemäß geeigneten organischen Silberbeschichtungsmitteln gehören 15 Fettsäureester von Mono- oder Polyhydroxyalkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette.

Der Fettsäureanteil des Fettsäureesters kann erhalten werden aus Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Zu geeigneten Beispielen für Monocarboxyl-Fettsäuren gehören Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Milchsäure, Glycolsäure und β, β' -Dihydroxyisobuttersäure. Zu Beispielen für geeignete Polycarbonsäuren gehören n-Butyl-malonsäure, Isocitronensäure, Citronensäure, Maleinsäure, Apfelsäure und Bernsteinsäure.

Der Fettalkohol-Rest in dem Fettester kann dargestellt werden durch Mono- oder Polyhydroxyalkohole mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Zu Beispielen für geeignete Fettalkohole gehören Behenyl-, Ara-30 chidyl-, Cocoyl-, Oleyl- und Laurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Ethanol, Isopropanol, Vinylalkohol, Diglycerin, Xylit, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit oder Sorbitan.

Vorzugsweise weist die Fettsäure- und/oder die Fettalkohol-Gruppe des Fettsäureester-Zugabematerials 1 bis 24 Kohlenstoffatome in der Alkylkette auf.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugte Fettester sind Ethylenglycol-, Glycerin- und Sorbitanester, in denen der Fettsäure-Anteil des Esters normalerweise einen Rest umfaßt, der ausgewählt wird aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure.
- 10 Die Glycerinester sind ebenfalls stark bevorzugt. Bei diesen handelt es sich um die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und den oben definierten Fettsäuren.

Zu spezifischen Beispielen für Fettalkoholester, die erfindungsgemäß ver-

- 15 wendbar sind, gehören Stearylacetat, Palmityl-di-lactat, Cocoylisobutyrat, Oleylmaleat, Oleyldimaleat und Talgpropionat. Zu den erfindungsgemäß verwendbaren Fettsäureestern gehören Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Saccharosemonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglycolmonostearat, Sorbitanester. Zu geeigneten Sorbitanestern gehören Sorbitmonostearat,
- 20 Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonobehenat, Sorbitanmonooleat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie auch gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester.
- 25 Als Glycerinester bevorzugt sind hier auch Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat.

Zu geeigneten organischen Silberbeschichtungsmitteln gehören Triglyceride,

- 30 Mono- oder Diglyceride und vollständig oder teilweise hydrierte Derivate davon und beliebige Mischungen davon. Zu geeigneten Fettsäureesterquellen gehören Pflanzenöle und Fischöle und Tierfette. Zu geeigneten Pflanzenölen

gehören Sojabohnenöl, Baumwollsamenöl, Rizinusöl, Olivenöl, Erdnußöl, Safloröl, Sonnenblumenöl, Rapssamenöl, Traubenkernöl, Palmöl und Maisöl.

Wachse einschließlich der mikrokristallinen Wachse sind erfindungsgemäß

- 5 geeignete organische Silberbeschichtungsmittel. Bevorzugte Wachse haben einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 35 bis 110°C und sie umfassen im allgemeinen 12 bis 70 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Erdölwachse vom Paraffin- und mikrokristallinen Typ, die aus langketigen gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindungen bestehen. Alginate und Gelatine sind erfindungsgemäß geeignete organische Silberbeschichtungsmittel.
- 10

Dialkylaminoxide, wie C₁₂-C₂₀-Methylaminoxid und quaternäre Dialkylammonium-Verbindungen und Salze davon, beispielsweise die C₁₂-C₂₀-Methylammoniumhalogenide, sind ebenfalls geeignet.

- 15 Zu weiteren geeigneten organischen Silberbeschichtungsmitteln gehören bestimmte polymere Materialien. Beispiele für solche polymeren Materialien sind Polyvinylpyrrolidone mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12000 bis 700 000, Polyethylenglycole (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 bis 10 000, Polyamin-N-oxid-Polymeren, Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol und Cellulose-Derivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose.
- 20

Bestimmte Parfüm-Materialien, insbesondere solche, die eine hohe Substanztivität gegenüber Metallocberflächen aufweisen, sind ebenfalls als erfindungsgemäß organische Silberbeschichtungsmittel geeignet. Polymere Soil-Release-Agentien können ebenfalls als organische Silberbeschichtungsmittel verwendet werden.

- 25
- 30 Ein bevorzugtes organisches Silberbeschichtungsmittel ist ein Paraffinöl, in der Regel ein überwiegend verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Bereich von 20 bis 50; ein bevor-

zugtes Paraffinöl wird ausgewählt aus überwiegend verzweigten C₂₅₋₄₅-Verbindungen mit einem Verhältnis von cyclischen zu nicht-cyclischen Kohlenwasserstoffen von 1:10 bis 2:1, vorzugsweise von 1:5 bis 1:1. Ein Paraffinöl, das diesen Anforderungen genügt und ein Verhältnis von cyclischen zu

5 nicht-cyclischen Kohlenwasserstoffen von 32:68 aufweist, wird von der Firma Wintershall, Salzbergen, Deutschland, unter der Handelsbezeichnung WINOG 70 vertrieben.

Zu geeigneten Stickstoff enthaltenden Korrosionsinhibitor-Verbindungen gehören 10 Imidazol und Derivate davon, wie Benzimidazol, 2-Heptadecylimidazol und diejenigen Imidazol-Derivate, wie sie in dem tschechischen Patent 139 279 und in dem britischen Patent GB-A-1 137 741, in dem auch ein Verfahren zur Herstellung von Imidazol-Verbindungen beschrieben ist, beschrieben sind.

15 Ebenfalls geeignet als Stickstoff enthaltende Korrosionsinhibitor-Verbindungen sind Pyrazol-Verbindungen und ihre Derivate, insbesondere solche, in denen das Pyrazol in einer der 1-, 3-, 4- oder 5-Positionen durch Substituenten R₁, R₃, R₄ und R₅ substituiert ist, wobei R₁ für H, CH₂OH, CONH₃ oder COCH₃, R₃ und R₅ für C₁-C₂₀-Alkyl oder Hydroxyl und R₄ für H, NH₂ oder NO₂ 20 stehen.

Zu weiteren geeigneten, Stickstoff enthaltenden Korrosionsinhibitor-Verbindungen gehören Benzotriazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 1-Phenyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazol, Thionalid, Morpholin, Melamin, Distearylamin, Stearylstea-25 ramid, Cyanursäure, Aminotriazol, Aminotetrazol und Indazol.

Ebenfalls geeignet sind Stickstoff enthaltende Verbindungen, wie Amine, insbesondere Distearylamin, und Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumsulfat oder Diammoniumhydrogencitrat.

30 Die Reinigungsmittel-Tabletten können eine Mn(II)-Korrosionsinhibitor-Verbindung enthalten. Die Mn(II)-Verbindung wird vorzugsweise in einer Men-

ge von etwa 0,005 bis etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,02 bis etwa 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzungen, eingearbeitet. Vorzugsweise wird die Mn(II)-Verbindung in einer Menge eingearbeitet, die etwa 0,1

5 ppm bis etwa 250 ppm, besonders bevorzugt etwa 0,5 ppm bis etwa 50 ppm, am meisten bevorzugt etwa 1 ppm bis etwa 20 ppm, bezogen auf das Gewicht der Mn(II)-Ionen in einer Bleichlösung, entspricht.

Die Mn(II)-Verbindung kann ein anorganisches Salz in der wasserfreien oder

10 15 in einer hydratisierten Form sein. Zu geeigneten Salzen gehören Mangansulfat, Mangancarbonat, Manganphosphat, Mangannitrat, Manganacetat und Manganchlorid. Die Mn(II)-Verbindung kann ein Salz oder ein Komplex einer organischen Fettsäure, beispielsweise Manganacetat oder Manganstearat, sein.

15 Die Mn(II)-Verbindung kann ein Salz oder ein Komplex eines organischen Liganden sein. Gemäß einem bevorzugten Aspekt ist der organische Ligand ein Schwermetallionen-Sequestermittel. Gemäß einem anderen bevorzugten Aspekt ist der organische Ligand ein Kristallwachstums-Inhibitor.

20 Zu weiteren (anderen) geeigneten Korrosionsinhibitor-Verbindungen gehören Mercaptane und Diole, insbesondere Mercaptane mit etwa 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Laurylmercaptan, Thiophenol, Thionaphthol, Thionalid und Thioanthranol. Ebenfalls geeignet sind gesättigte oder ungesättigte C₁₀-C₂₀-

25 Fettsäuren oder ihre Salze, insbesondere Aluminiumtristearat. Die C₁₂-C₂₀-Hydroxyfettsäuren oder ihre Salze sind ebenfalls geeignet. Geeignet sind auch phosphonierte Octadecan und andere Antioxidationsmittel, wie Betahydroxy-toluol (BHT).

30 Es wurde gefunden, daß als Korrosionsinhibitor-Verbindungen besonders vorteilhaft sind Copolymeren von Butadien und Maleinsäure, insbesondere sol-

29.10.99
99

che, die unter der Handels-Nr. 07787 von der Firma Polysciences Inc. geliefert werden.

Eine andere bevorzugte aktive Reinigungsmittel-Komponente für die erfin-

- 5 dungsgemäß Verwendung ist ein Kohlenwasserstofföl, in der Regel ein überwiegend langketiger aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Bereich von etwa 20 bis etwa 50; bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind gesättigte und/oder verzweigte Kohlenwasserstoffe; ein bevorzugtes Kohlenwasserstofföl wird ausgewählt aus überwiegend verzweig-
 - 10 ten C₂₅-C₄₅-Verbindungen mit einem Verhältnis von cyclischen zu nicht- cyclischen Kohlenwasserstoffen von etwa 1:10 bis etwa 2:1, vorzugsweise von etwa 1:5 bis etwa 1:1. Ein bevorzugtes Kohlenwasserstofföl ist Paraffin. Ein Paraffinöl, das den oben angegebenen Anforderungen genügt und ein Ver- hältnis von cyclischen zu nicht-cyclischen Kohlenwasserstoffen von etwa
 - 15 32:68 aufweist, wird von der Firma Wintershall, Salzbergen, Deutschland, un- ter dem Handelsnamen WINOG 70 vertrieben.

Die für die Verwendung in Geschirrspül-Verfahren erfindungsgemäß geeigne-
ten Reinigungsmittel-Tabletten können eine wasserlösliche Wismut-

- 20 Verbindung enthalten, die vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,005 bis etwa 20 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zu- sammensetzungen, vorliegt.
- 25 Die wasserlösliche Wismut-Verbindung kann im wesentlichen ein Salz oder ein Komplex von Wismut mit im wesentlichen irgendeinem beliebigen anorga- nischen oder organischen Gegenanion sein. Bevorzugte anorganische Wis- mut-Salze werden ausgewählt aus den Wismuttrihalogeniden, Wismutnitrat und Wismutphosphat. Wismutacetat und -citrat sind bevorzugte Salze mit ei-
 - 30 nem organischen Gegenanion.

Färbemittel

Der hier verwendete Ausdruck "Färbemittel" steht für irgendeine beliebige Substanz, die Licht einer spezifischen Wellenlänge aus dem sichtbaren Lichtspektrum absorbiert. Solche Färbemittel haben, wenn sie einer Reinigungsmittel-Zusammensetzung zugesetzt werden, die Wirkung, die sichtbare Farbe und somit das Aussehen der Reinigungsmittel-Zusammensetzung zu verändern. Färbemittel können beispielsweise entweder Farbstoffe oder Pigmente sein. Vorzugsweise sind die Färbemittel in der Zusammensetzung, in die sie eingearbeitet werden sollen, stabil. In einer Zusammensetzung mit einem hohen pH-Wert ist das Färbemittel somit vorzugsweise alkalistabil und in einer Zusammensetzung mit einem niedrigen pH-Wert ist das Färbemittel vorzugsweise säurestabil.

Der gepreßte Anteil und/oder der nicht-preßte Anteil können ein Färbemittel, 15 ein Gemisch von Färbemitteln, gefärbte Teilchen oder ein Gemisch von gefärbten Teilchen enthalten, so daß der gepreßte Anteil und der nicht-preßte Anteil ein unterschiedliches visuelles Aussehen haben. Vorzugsweise enthält entweder nur der gepreßte Anteil oder nur der nicht-preßte Anteil ein Färbemittel.

20 Die gepreßten und/oder nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteile können auch eine Farbe haben und Teilchen oder Flecken einer anderen Farbe enthalten. Beispielsweise kann der gepreßte Anteil weiß sein mit blauen Flecken, während der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil blau ist.

25 Wenn der nicht-preßte Anteil zwei oder mehr Zusammensetzungen von aktiven Reinigungsmittel-Komponenten enthält, enthält vorzugsweise mindestens eine davon, entweder die erste und die zweite und/oder weitere Zusammensetzungen, ein Färbemittel. Wenn sowohl die erste als auch die zweite und/ 30 oder weitere Zusammensetzungen ein Färbemittel enthalten, ist es bevorzugt, daß die Färbemittel ein unterschiedliches visuelles Aussehen haben.

29.10.99
101

Falls vorhanden, enthält die Überzugsschicht vorzugsweise ein Färbemittel. Wenn der gepreßte Anteil und die Überzugsschicht ein Färbemittel enthalten, ist es bevorzugt, daß die Färbemittel einen unterschiedlichen visuellen Effekt ergeben.

5

Zu Beispielen für geeignete Farbstoffe gehören Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Azofarbstoffe. Zu bevorzugten Farbstoffen gehören Phthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Chinolin-Farbstoffe, Monoazo-, Disazo- und Polyazo-Farbstoffe. Zu besonders bevorzugten Farbstoffen gehören Anthrachinon-, Chinolin- und Monoazo-Farbstoffe. Zu bevorzugten Farbstoffen gehören SANDOLAN E-HRL 180 % (Handelsname), SANDOLAN MILLING BLUE (Handelsname), TURQUOISE ACID BLUE (Handelsname) und SANDOLAN BRILLIANT GREEN (Handelsname), alle erhältlich von der Firma Clariant UK, HEXACOL QUINOLINE YELLOW (Handelsname) und HEXACOL BRILLIANT BLUE (Handelsname), beide erhältlich von der Firma Pointings, UK, ULTRA MARINE BLUE (Handelsname), erhältlich von der Firma Holliday oder LEVAFIX TURQUISE BLUE EBA (Handelsname), erhältlich von der Firma Bayer, USA.

10 20 Außerdem ist es bevorzugt, daß das Färbemittel keine sichtbare Verfärbung des Kunststoffs, beispielsweise eines automatischen Geschirrspülers, oder von Kunststoff-Geschirr, nach einer Vielzahl von Cycles, besonders bevorzugt nach 1 bis 50 Cycles, hervorruft.

15 25 Das Färbemittel kann dem gepreßten und/oder nicht-gepreßten Anteil nach irgendeinem geeigneten Verfahren einverleibt werden. Zu geeigneten Verfahren gehören das Mischen aller oder ausgewählter aktiver Reinigungsmittel-Komponenten mit einem Färbemittel in einer Trommel oder das Einsprühen aller oder ausgewählter aktiver Reinigungsmittel-Komponenten zusammen mit dem Färbemittel in eine rotierende Trommel. Alternativ kann die Färbemittel-farbe verbessert werden durch vorherigen Auflösen des Färbemittels in einem

30

DE 298 23751 U1

kompatiblen Lösungsmittel vor der Zugabe des Färbemittels zu der Zusammensetzung.

Das Färbemittel liegt, wenn es als eine Komponente des gepreßten Anteils

- 5 vorliegt, in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 1,5 %, vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 1,0 %, am meisten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 0,3 %, vor. Wenn es als eine Komponente des nicht-gepreßten Anteils vorliegt, liegt das Färbemittel im allgemeinen in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 0,1 %, vorzugsweise von etwa 0,005 bis etwa 0,05 %, am meisten bevorzugt von etwa 0,007 bis etwa 0,02 %, vor. Wenn es als eine Komponente der Überzugschicht vorliegt, liegt das Färbemittel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,5 %, vorzugsweise von etwa 0,02 bis etwa 0,1 %, am meisten bevorzugt von etwa 0,03 bis etwa 0,06 %, vor.
- 10

15 Silicon- und Phosphatester-Schaumbildungs-Suppressoren

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls einen Alkylphosphatester-Schaumbildungs-Suppressor, einen Silicon-Schaumbildungs-Suppressor oder Kombinationen davon enthalten. Die Gehalte betragen

- 20 im allgemeinen 0 bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 0,001 bis etwa 5 %. Im allgemeinen enthalten bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen (aus Kostengründen und/oder aus Gründen der Ablagerung) keine Schaumbildungs-Suppressoren oder sie enthaltend Schaumbildungs-Suppressoren nur in niedrigen Gehalten, beispielsweise von weniger als etwa 0,1 % aktivem
- 25 Schaumbildungs-Suppressor.

Die Silicon-Schaumunterdrückungstechnologie und andere Entschäumungsmittel, die erfindungsgemäß verwendbar sind, sind ausführlich dokumentiert in "Defoaming, Theory and Industrial Applications", Ed. P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird (vgl. insbesondere die Kapitel mit den Titeln "Foam control in Detergent Products" (Ferch et al) und "Surfactant Antifoams" (Blease et al), vgl. au-

- 30

ßerdem die US-Patente 3 933 672 und 4 136 045). Stark bevorzugte Silicon-Schaumbildungs-Suppressoren sind die Compound-Typen, die bekannt sind für die Verwendung in Wasch-Reinigungsmitteln, beispielsweise Hochleistungs-Granulate, obgleich die bisher nur in flüssigen Hochleistungs-

- 5 Reinigungsmitteln verwendeten Typen auch den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einverlebt werden können. So können beispielsweise Polydimethylsiloxane mit Trimethylsilyl- oder alternierenden Endblock-Einheiten als Silicon verwendet werden. Diese können mit Siliciumdioxid und/oder mit oberflächenaktiven Silicium-freien Komponenten gemischt werden, erläutert durch
- 10 einen Schaumbildungs-Suppressor, der 12 % Silicon/Siliciumdioxid, 18 % Stearylalkohol und 70 % Stärke in körniger Form enthält. Eine geeignete Bezugsquelle für die aktiven Silicon-Verbindungen ist die Firma Dow Corning Corp.

Wenn es erwünscht ist, einen Phosphatester zu verwenden, sind geeignete

- 15 Verbindungen beschrieben in dem US-Patent 3 314 891 (Schmolka et al, veröffentlicht am 18. April 1967), auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Bevorzugte Alkylphosphatester enthalten 16 bis 20 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugte Alkylphosphatester sind Monostearylsäurephosphat oder Monooleylsäurephosphat oder Salze davon, insbesondere die Alkalimetallsalze, oder Mischungen davon.

Es wurde gefunden, daß es bevorzugt ist, die Verwendung von einfachen Calciumausfällungsseifen als Antischaummittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu vermeiden, da sie dazu neigen, sich auf dem Geschirr abzulagern. Tatsächlich sind Phosphatester nicht völlig frei von solchen Problemen und der Formulator wird es im allgemeinen vorziehen, den Gehalt an sich potentiall ablagernden Antischaummitteln in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen minimal zu halten.

- 25

- 30 Enzym-stabilisierendes System

Die erfindungsgemäß bevorzugten Enzym enthaltenden Zusammensetzungen können etwa 0,001 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 8 Gew.-%, am meisten bevorzugt etwa 0,01 bis etwa 6 Gew.-% eines Enzym-stabilisierenden Systems enthaltend. Das Enzym-stabilisierende System kann

- 5 irgendein stabilisierendes System sein, das mit dem Detergens-Enzym kompatibel ist. Diese stabilisierenden Systeme können umfassen Calciumionen, Borsäure, Propylenglycol, eine kurzkettige Carbonsäure, eine borhaltige Säure, Chlorbleichmittel-Scavenger und Mischungen davon. Diese stabilisierenden Systeme können auch reversible Enzyminhibitoren, z.B. reversible Protease-Inhibitoren, enthalten. Bezuglich weiterer geeigneter Enzym-Stabilisatoren und Stabilisator-Systeme vgl. US-Patent 4 537 706 (Severson)).
- 10

Kalkseifen-Dispergiermittel-Verbindung

- 15 Die Zusammensetzungen aus aktiven Reinigungsmittel-Komponenten können eine Kalkseifen-Dispergiermittel-Verbindung enthalten, die vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzungen, vorliegt.

20 Ein Kalkseifen-Dispergiermittel ist ein Material, das die Ausfällung von Alkali-metall-, Ammonium- oder Aminsalzen von Fettsäuren durch Calcium- oder Magnesiumionen verhindert. Bevorzugte Kalkseifen-Dispergiermittel-Verbindungen sind in der PCT-Anmeldung WO93/08877 beschrieben.

25 Die Schaumbildung unterdrückende Systeme

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten enthalten, wenn sie für die Verwendung in Waschmaschinen-Zusammensetzungen formuliert werden, vorzugsweise ein die Schaumbildung unterdrückendes System, das in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,05 bis

etwa 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.

Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete die Schaumbildung unterdrückende Systeme können im wesentlichen umfassen eine bekannte Antischaum-Verbindung, z.B. Silicon-Antischaum-Verbindungen, 2-Alkyl- und Alkanol-Antischaum-Verbindungen. Bevorzugte Schaumbildungs-Unterdrückungs-Systeme und Antischaum-Verbindungen sind in der PCT-Anmeldung WO93/08876 und in EP-A-0 705 324 beschrieben.

10

Polymere Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmittel

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten können auch etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.-% polymere Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmittel enthalten. Die polymeren Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmittel werden vorzugsweise ausgewählt aus Polyamin-N-oxid-Polymeren, Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Polyvinylpyrrolidon-Polymeren oder Kombinationen davon.

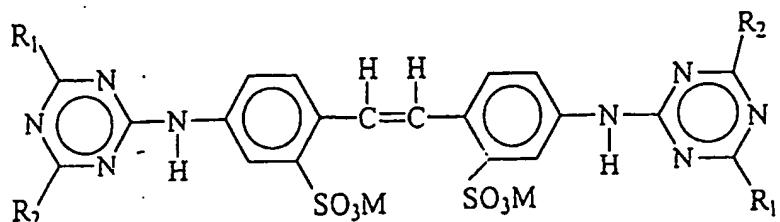
20 Optische Aufheller

Die für die Verwendung in Waschverfahren, wie sie hier beschrieben sind, geeigneten Reinigungsmittel-Tabletten können gegebenenfalls etwa 0,005 bis etwa 5 Gew.-% bestimmter Typen von hydrophilen optischen Aufhellern enthalten.

25

Zu den erfindungsgemäß verwendbaren hydrophilen optischen Aufhellern gehören diejenigen mit der Strukturformel:

30



worin R_1 ausgewählt wird aus Anilino, N-2-Bis-hydroxyethyl und NH-2-Hydroxyethyl; R_2 ausgewählt wird aus N-2-Bishydroxyethyl, N-2-Hydroxyethyl-

5 N-methylamino, Morpholino, Chloro und Amino; und M ein salzbildendes Kation, beispielsweise Natrium oder Kalium, darstellt.

Wenn in der obigen Formel R_1 für Anilino, R_2 für N-2-Bis-hydroxyethyl und M für ein Kation wie Natrium steht, handelt es sich bei dem Aufheller um 4,4'-

10 Bis[(4-anilino-6-(N-2-bishydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure und das Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufheller-Verbindung ist im Handel erhältlich unter dem Handelsnamen Tinopal-UNPA-GX von der Firma Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX ist der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Zusammensetzungen bevorzugt verwendete hydrophile opti-

15 sche Aufheller.

Wenn in der obigen Formel R_1 für Anilino, R_2 für N-2-Hydroxyethyl-N-2-methylamino und M für ein Kation wie Natrium stehen, handelt es sich bei dem Aufheller um 4,4'-Bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-

20 2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure-dinatriumsalz. Diese spezielle Aufheller-Verbindung ist im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung Tinopal 5BM-GX von der Firma Ciba-Geigy Corporation.

Wenn in der obigen Formel R_1 für Anilino, R_2 für Morpholino und M für ein Kation wie Natrium stehen, handelt es sich bei dem Aufheller um 4,4'-Bis[(anilino-

25 6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure-natriumsalz. Diese spezielle Aufheller-Verbindung ist im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung Tinopal AMS-GX von der Firma Ciba Geigy Corporation.

30 Ton-Weichmacher-System

Die für die Verwendung in Wasch-Reinigungsverfahren geeigneten Reinigungsmittel-Tabletten können ein Ton-Weichmacher-System enthalten, das eine Tonmineral-Verbindung und gegebenenfalls ein Ton-Ausflockungsmittel enthält.

5

Die Tonmineral-Verbindung ist vorzugsweise eine Smektit-Ton-Verbindung. Smektit-Tone sind in den US-Patenten 3 862 058, 3 948 790, 3 954 632 und 4 062 647 beschrieben. In den europäischen Patenten EP-A-299 575 und EP-A-313 146 (beide Procter and Gamble Company) sind geeignete organische polymere Ton-Ausflockungsmittel beschrieben.

Kationische Textil-Weichmacherverbindungen

Kationische Textil-Weichmacherverbindungen können ebenfalls den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einverlebt werden, die geeignet sind für die Verwendung in Verfahren zum Waschen in einer Waschmaschine. Zu geeigneten kationischen Textil-Weichmacherverbindungen gehören die wasserlöslichen tertiären Amine oder di-langkettige Amid-Materialien, wie sie in GB-A-1 514 276 und EP-B-0 011 340 beschrieben sind.

20

Kationische Textil-Weichmacher werden in der Regel in Gesamt Mengen von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% zugegeben.

Zugabe-Materialien

Reinigende Komponenten oder Zugabe-Materialien, die gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein können, können umfassen ein oder mehrere Materialien zur Unterstützung oder Verbesserung der Reinigungswirkung, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats, als Bearbeitungshilfsmittel oder zur Verbesserung des ästhetischen Aussehens der Zusammensetzungen. Zugabe-Materialien, die in den erfindungsgemäßen Zu-

sammensetzungen ebenfalls enthalten sein können in den üblicherweise anerkannten Gehalten für die Verwendung (im allgemeinen machen die Zugabe-Materialien insgesamt etwa 30 bis etwa 99,9 %, vorzugsweise etwa 70 bis etwa 95 % des Gewichtes der Zusammensetzungen aus), umfassen weitere aktive Komponenten, beispielsweise Farbtupfer, Füllstoffe, Germicide, hydrotrope Mittel, Antioxidantien, Parfüms, Solubilisierungsmittel, Träger und Bearbeitungshilfsmittel.

5 Je nachdem, ob eine größere oder geringere Kompaktheit erwünscht ist, können 10 in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch Füllstoff-Materialien enthalten sein. Dazu gehören Saccharose, Saccharoseester, Natriumsulfat, Kaliumsulfat und dgl. in Mengen von bis zu etwa 70 %, vorzugsweise von 0 bis etwa 40 % der Zusammensetzung. Ein bevorzugter Füllstoff ist Natriumsulfat, insbesondere ein solches einer guten Qualität mit den niedrigsten Gehalten an Spuren-Verunreinigungen.

15 Das erfindungsgemäß verwendete Natriumsulfat weist vorzugsweise eine Reinheit auf, die ausreicht, um seine Nicht-Reaktionsfähigkeit mit dem Bleichmittel zu gewährleisten; es kann auch mit niedrigen Gehalten von Sequestermitteln, beispielsweise Phosphonaten oder EDDS in der Magnesiumsalzform, behandelt werden. Es sei darauf hingewiesen, daß zur Erzielung einer ausreichenden Reinheit, um eine Zersetzung des Bleichmittels zu vermeiden, vorzugsweise auch pH-Wert-Einstellungs-Komponenten-Zusätze, die insbesondere beliebige Silicate umfassen, erfindungsgemäß verwendet werden.

20 25 Die Reinigungsmittel-Tabletten können auch Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche die Herstellung der Reinigungsmittel-Tablette unterstützen können. Der gepreßte Festkörper-Anteil kann beispielsweise ein Tablettierungs-Hilfsmittel wie Stearinsäure enthalten, um die leichte Entfernung des gepreßten Festkörper-Anteils von den Farbstoffen einer Tablettenpresse zu erleichtern. Es können auch hydrotrope Materialien, z.B. Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumcumolsulfonat und dgl., darin enthalten sein, bei-

spielsweise zum besseren Dispergieren des Tensids. Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bleichmittel-stabile Parfüms (stabil auch gegen Geruch) und Bleichmittel-stabile Farbstoffe, beispielsweise diejenigen, wie sie in dem US-Patent 4 714 562 (Roselle et al., veröffentlicht am 22. Dezember 1987) beschrieben sind, in geeigneten Mengen zugesetzt werden.

Da die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wasserempfindliche Komponenten oder solche Komponenten, die damit reagieren können, wenn sie in einer wäßrigen Umgebung damit zusammengebracht werden, enthalten können, ist es zweckmäßig, den Gehalt an freier Feuchtigkeit bei einem Minimum, beispielsweise bei 7 % oder weniger, vorzugsweise bei 5 % oder weniger der Zusammensetzungen zu halten; und um eine Verpackung zu ermöglichen, die im wesentlichen für Wasser und Kohlendioxid undurchlässig ist. Beschichtungsmaßnahmen wurden hier bereits beschrieben, um die Art zu erläutern, nach der die Komponenten gegeneinander und gegenüber Luft und Feuchtigkeit geschützt werden können. Kunststoffflaschen einschließlich der wieder auffüllbaren oder recycelbaren Typen sowie konventionelle Sperrschicht-Kartons oder -Boxen sind weitere hilfreiche Maßnahmen, um eine maximale Lagerungsstabilität zu gewährleisten. Wie angegeben, kann dann, wenn die Komponenten nicht sehr kompatibel sind, es außerdem wünschenswert sein, mindestens eine dieser Komponenten mit einem wenig schäumenden nicht-ionischen Tensid zu beschichten, um sie zu schützen. Es gibt zahlreiche wachsartige Materialien, die zur Herstellung von in geeigneter Weise beschichteten Teilchen aus diesen ansonsten nicht kompatiblen Komponenten verwendet werden können; der Formulator wird jedoch solche Materialien vorzugen, die keine ausgeprägte Tendenz zur Ablagerung oder Bildung von Filmen auf Geschirr einschließlich eines solchen aus Kunststoff haben.

Form der Zusammensetzung

30

Die Reinigungsmittel-Tablette kann jede geeignete Form haben, so lange das Flächenverhältnis B : A in dem Bereich von etwa 1:50 bis etwa 4:1, vorzugs-

weise von etwa 1:20 bis etwa 1:1, besonders bevorzugt von etwa 1:10 bis etwa 1:1, bleibt. Der gepreßte Festkörper-Anteil kann die gleiche Gestalt oder eine andere Gestalt haben als die mindestens eine Vertiefung (Hohlform) in seiner Oberfläche. Die Größe der Tablette ist ebenfalls entsprechend unbeschränkt.

- 5 Vorzugsweise wird die Größe so gewählt, daß die Lagerung und Verwendung erleichtert wird und daß die Tablette in eine beliebige Verteilungs-Einrichtung paßt, wie sie beim Reinigen verwendet werden, beispielsweise in den Reinigungsmittel-Verteiler in einem automatischen Geschirrspüler.
- 10 Der gepreßte Festkörper-Anteil und die mindestens eine Vertiefung (Hohlform) können eine regelmäßige oder eine unregelmäßige Gestalt haben. Sie können beliebige regelmäßige oder unregelmäßige geometrische Formen haben, beispielsweise konkav, konvex, kubisch, rundlich, kegelabschnittsförmig, rechteckig-prismatisch, zylindrisch, scheibenförmig, pyramidenförmig, tetraedrisch,
- 15 dodecaedrisch, octaedrisch, konisch, ellipsenförmig, rhombodrisch sein oder die Form der Zahl 8 haben (vgl. "CRC-Standard Mathematical Tables", 26. Auflage, Dr. William H. Beyer, Herausgeber, Seiten 127, 128 und 276 bis 278). Es kann sich dabei sogar handeln um eine Beschriftung, um Symbole, um Karikaturen, Warenzeichen, Bilder, beispielsweise Firmenlogos, Cartoon-
- 20 Buchstaben, Team-Logos oder Maskottchen. Alternativ kann der gepreßte Festkörper-Anteil der Tablette eine regelmäßige Gestalt haben, beispielsweise die eines rechteckigen Prismas oder dgl., und die mindestens eine Vertiefung (Hohlform) kann eine unregelmäßige Gestalt haben, beispielsweise die eines Firmen-Logos, eines Symbols oder eines Cartoon-Buchstabens. Es ist auch
- 25 möglich, daß sowohl der gepreßte Festkörper-Anteil als auch die mindestens eine Vertiefung (Hohlform) beide eine unregelmäßige Gestalt haben. Es ist außerdem möglich, daß eine Vielzahl von unterschiedlich geformten Vertiefungen (Hohlformen) in dem gepreßten Festkörper-Anteil der Tablette vorhanden ist, so daß dann, wenn der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil sich
- 30 in jeder der unterschiedlichen Vertiefungen (Hohlformen) befindet, ein detailliertes Bild oder Symbol, beispielsweise eine Flagge, eine Krone oder ein Emblem entsteht. Die Verwendung von unterschiedlichen kompatiblen Färbemitt-

teln und Farbstoffen in den verschiedenen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteilen ist ebenso möglich und führt zu einer genaueren Darstellung von Logos, Flaggen und dgl. Die Liste der möglichen Gestalten und Kombinationen ist endlos.

5

Der mindestens eine nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil ist in der mindestens einen Vertiefung (Hohlform) angeordnet. Der mindestens eine nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil kann etwa gleich sein oder etwas kleiner oder etwas größer sein als das Volumen der mindestens einen Vertiefung

10 (Hohlform). Es ist jedoch bevorzugt, daß der mindestens eine nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil etwa gleich dem Volumen oder kleiner ist als das Volumen der mindestens einen Vertiefung (Hohlform). Die obere Oberfläche des mindestens einen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils kann konkav oder konvex sein.

15

Wenn ein Teil der Tablette gerade Kanten aufweist, ist es bevorzugt, daß entweder die Kanten abgeschrägt oder gerundet sind. Diese Kanten können entweder in einem oder beiden geprägten Festkörper-Anteil und/oder der mindestens einen Vertiefung (Hohlform) vorliegen. Zusätzlich ist es bevorzugt, daß

20 dann, wenn die Tablette Ecken aufweist, die Ecken gerundet sind.

Verfahren

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tabletten werden hergestellt durch

25 getrennte Herstellung der Zusammensetzung der aktiven Reinigungsmittel-Komponenten, die jeweils den geprägten Anteil und den nicht-geprägten, nicht-einkapselnden Anteil(e) bilden, durch Formen des geprägten Festkörper-Anteils und Zuführen oder Fixieren des nicht-geprägten, nicht-einkapselnden Anteils (Anteile) zu der (den) Vertiefung(en) bzw. Hohlformen in dem gepräßten Anteil.

Der gepreßte Anteil wird hergestellt, indem man mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente bereitstellt und gegebenenfalls mit Träger-

Komponenten vermischt. Das Vermischen wird in einem geeigneten Mischer durchgeführt, beispielsweise in einem Pfannenmischer, einer Rotationstrom-

- 5 mel, einem Vertikalmischer oder einem Mischer mit hoher Scherkraft. Vor-
zugsweise werden die trockenen teilchenförmigen Komponenten in einem Mi-
scher, wie vorstehend beschrieben, miteinander vermischt und es werden
flüssige Komponenten den trockenen teilchenförmigen Komponenten zuge-
setzt, beispielsweise durch direktes Aufsprühen der flüssigen Komponenten
- 10 auf die trockenen teilchenförmigen Komponenten. Die resultierende Zusam-
mensetzung wird dann in einer Preßstufe unter Verwendung irgendeiner be-
kannten geeigneten Vorrichtung zu einem gepreßten Anteil geformt. Vorzugs-
weise wird die Zusammensetzung unter Verwendung einer Tablettenpresse zu
einem gepreßten Anteil geformt, wobei die Tablette hergestellt wird durch
- 15 Pressen der Zusammensetzung zwischen einem oberen und einem unteren
Prägestempel. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die
Zusammensetzung in eine Prägestempel-Vertiefung einer Tablettenpresse
eingeführt und gepreßt unter Bildung eines gepreßten Anteils unter Anwen-
dung eines Druckes, der vorzugsweise größer ist als $6,3 \text{ kN/cm}^2$, besonders
- 20 bevorzugt größer 9 kN/cm^2 , am meisten bevorzugt größer als $14,4 \text{ kN/cm}^2$.

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Tablette, in der der gepreßte Anteil mindestens eine Vertiefung (Hohlform) für die Aufnahme des (der) nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils (Anteile) aufweist, wird der gepreßte

- 25 Anteil hergestellt unter Verwendung einer modifizierten Tablettenpresse, die modifizierte obere und/oder untere Prägestempel aufweist. Die oberen und unteren Prägestempel der modifizierten Tablettenpresse sind so modifiziert,
daß der gepreßte Anteil eine oder mehrere Vertiefungen (Hohlformen) auf-
weist, welche die Hohlform(en) bilden, in welcher (welchen) der (die) nicht-
gepreßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) angeordnet sein kann.
- 30

Der gepreßte Anteil kann gekühlt oder sogar eingefroren werden, bevor der (die) nicht-preßte(n), nicht-einkapselnde(n) Anteil(e) der mindestens einen Hohlform zugeführt wird (werden). Dieses Kühlen oder Einfrieren ist besonders vorteilhaft, wenn der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil ein Gel ist.

5

Wie vorstehend im Detail beschrieben, enthält der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil (Anteile) mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente. Die aktive Reinigungsmittel-Komponente und irgendwelche weiteren Komponenten in dem (den) nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil(en) wird (werden) vorgemischt unter Verwendung irgendeiner bekannten geeigneten Misch-Vorrichtung.

Der nicht-preßte, nicht-einkapselnden Anteil enthält mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente. Wenn der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil mehr als eine aktive Reinigungsmittel-Komponente enthält, werden die Komponenten unter Verwendung irgendeiner bekannten geeigneten Misch-Vorrichtung vorgemischt. Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann zusätzlich gegebenenfalls einen Träger enthalten, mit dem die akten Reinigungsmittel-Komponenten kombiniert werden. Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann in fester oder fließfähiger Form hergestellt werden. Wenn die Zusammensetzung einmal hergestellt ist, wird sie dem gepreßten Anteil zugeführt. Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil kann dem gepreßten Anteil zugeführt werden durch manuelle Zuführung oder unter Verwendung eines Düsen-Beschickungsextruders oder mittels irgendeiner anderen geeigneten Vorrichtung. Wenn der gepreßte Anteil eine Vertiefung (Hohlform) aufweist, wird der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil vorzugsweise der Vertiefung (Hohlform) zugeführt unter Verwendung einer Präzisions-Zuführungsvorrichtung, beispielsweise einer Düsenbeschickungsvorrichtung, beispielsweise einer Gewichtsverlust-Schnecken-Beschickungsvorrichtung, wie sie von der Firma Optima, Deutschland, erhältlich ist, oder eines Extruders.

23.10.99
14

Wenn der fließfähige, nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil in Form von Teilchen vorliegt, umfaßt das Verfahren die Zuführung eines fließfähigen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils zu dem gepräßten Anteil in einer Zuführungsstufe und das anschließende Beschichten mindestens eines Teils des

5 nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils mit einer Überzugsschicht, so daß die Überzugsschicht die Wirkung hat, den nicht-gepreßten Anteil im wesentlichen an dem gepräßten Anteil zu fixieren.

Wenn der fließfähige nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil an dem ge-

10 preßten Anteil durch Aushärten fixiert wird, umfaßt das Verfahren eine Zuführungsstufe, in der der fließfähige nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil dem gepräßten Anteil zugeführt wird, und eine anschließende Konditionierungsstufe, in der der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil aushärtet. Eine solche Konditionierungsstufe kann umfassen das Trocknen, das Abkühlen, 15 das Binden, das Polymerisieren und dgl. des nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils, wobei während dieser Stufe der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil fest, halbfest oder hochviskos wird. In der Trocknungsstufe kann Wärme zugeführt werden. Um das Polymerisieren in einer Polymerisationsstufe zu bewirken, kann Wärme oder das Einwirkenlassen von Strahlung ange- 20 wendet werden.

Es ist auch denkbar, daß der gepräßte Anteil mit einer Vielzahl von Vertiefungen (Hohlformen) hergestellt wird. Die Vielzahl von Vertiefungen (Hohlformen) wird dann gefüllt mit einem nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil. Es ist

25 auch denkbar, daß jede Vertiefung mit einem anderen, nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteil gefüllt wird oder alternativ kann jede Vertiefung (Hohlform) mit einer Vielzahl von unterschiedlichen nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteilen gefüllt werden.

30 Die Reinigungsmittel-Tabletten können in einem konventionellen Haushalts-Waschverfahren, bei dem üblicherweise Reinigungsmittel-Tabletten verwendet werden, eingesetzt werden, z.B., ohne daß die Erfindung darauf beschränkt

DE 398 23781 U1

29.10.99
115

ist, beim automatischen Geschirrspülen und Textil-Waschen (Wäschewaschen).

Geschirrspül-Waschverfahren

5

In Betracht gezogen werden geeignete Verfahren zum Waschen in einer Maschine oder zum Reinigen von verschmutztem Geschirr.

Ein bevorzugtes Geschirrspüler-Waschverfahren umfaßt die Behandlung von

10 verschmutzten Gegenständen, ausgewählt aus Steingutgeschirr, Glasgeschirr, Silbergeschirr, Metallteilen, Besteck und Mischungen davon, mit einer wäßrigen Flüssigkeit, in der eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Tablette gelöst oder verteilt ist. Unter einer wirksamen Menge der Reinigungsmittel-Tablette sind 8 bis 60 g Produkt, gelöst oder dispergiert in
15 einer Waschlösung mit einem Volumen von 3 bis 10 l, als typische Produkt-Dosierungen und Waschlösungs-Volumina, wie sie üblicherweise in konventionellen Geschirrspüler-Waschverfahren angewendet werden, zu verstehen. Vorzugsweise haben die Reinigungsmittel-Tabletten ein Gew.-% von 15 bis 40 g, besonders bevorzugt von 20 bis 35 g.

20

Waschmaschinen-Waschverfahren

Unter Waschmaschinen-Waschverfahren versteht man hier in der Regel die Behandlung von verschmutzter Wäsche mit einer wäßrigen Waschlösung in

25 einer Waschmaschine, in der eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Waschmaschinen-Reinigungsmittel-Tablette gelöst oder verteilt ist. Unter einer wirksamen Menge der Reinigungsmittel-Tabletten-Zusammensetzung sind 40 bis 300 g Produkt, gelöst oder dispergiert in einer Waschlösung mit einem Volumen von 5 bis 65 l, als typischen Produkt-Dosierungen und Waschlösungs-Volumina, wie sie üblicherweise in konventionellen Waschmaschinen-Waschverfahren angewendet werden, zu verstehen.

Bei einem bevorzugten Anwendungsaspekt wird in dem Waschverfahren eine Verteilungseinrichtung verwendet. Die Verteilungseinrichtung wird mit dem Reinigungsmittel-Produkt beschickt und sie wird verwendet zur Einführung des Produkts direkt in die Trommel der Waschmaschine vor Beginn des Waschcyclus. Ihre Volumenkapazität sollte so sein, daß sie normalerweise genügend Reinigungsmittel-Produkt aufnehmen kann, wie es normalerweise in dem Waschverfahren verwendet wird.

Wenn einmal die Waschmaschine mit der Wäsche beladen worden ist, wird die Verteilungseinrichtung, die das Reinigungsmittel-Produkt enthält, im Innern der Trommel angeordnet. Bei Beginn des Waschcyclus der Waschmaschine wird Wasser in die Trommel eingeführt und die Trommel dreht sich periodisch. Die Form der Verteilungseinrichtung sollte so sein, daß sie die Aufnahme des trockenen Reinigungsmittel-Produkts erlaubt, daß sie aber auch die Freigabe dieses Produkts während des Waschcyclus in Abhängigkeit von der Bewegung, wenn die Trommel sich dreht, und auch als Ergebnis ihres Kontakts mit dem Waschwasser erlaubt.

Um die Freigabe des Reinigungsmittel-Produkts während des Waschens zu erlauben, kann die Einrichtung eine Anzahl von Öffnungen aufweisen, durch die das Produkt passieren kann. Alternativ kann die Einrichtung aus einem Material hergestellt sein, das für Flüssigkeit durchlässig ist, das jedoch für das feste Produkt undurchlässig ist, so daß sie die Freigabe des gelösten Produkts erlaubt. Vorzugsweise wird das Reinigungsmittel-Produkt beim Beginn des Waschcyclus schnell freigesetzt, wodurch vorübergehend hohe lokale Konzentrationen an Produkt in der Trommel der Waschmaschine in dieser Stufe des Waschcyclus erhalten werden.

Bevorzugte Verteilungs-Einrichtungen sind wiederverwendbar und so gebaut, daß die Unversehrtheit des Behälters sowohl im trockenen Zustand als auch während des Waschcyclus aufrechterhalten wird.

Alternativ kann die Verteilungs-Einrichtung ein flexibler Behälter, beispielsweise ein Beutel oder eine Tasche, sein. Der Beutel kann aus einer Faserkonstruktion sein, die mit einem wasserundurchlässigen Schutzmaterial beschichtet ist, um so den Inhalt zurückzuhalten, wie in den publizierten europäischen

- 5 Patentanmeldung 0018678 beschrieben. Alternativ kann er aus einem wasserunlöslichen synthetischen polymeren Material hergestellt sein, das mit einer Randversiegelung oder einem Randverschluß versehen ist, der dazu bestimmt ist, in wäßrigen Medien aufzubrechen, wie in den publizierten europäischen Patentanmeldungen 0011500, 0011501, 0011502 und 0011968 beschrieben.
- 10 Eine geeignete Form eines in Wasser auflösaren Verschlusses umfaßt einen wasserlöslichen Klebstoff, der entlang eines Randes einer Tasche, die aus einem wasserundurchlässigen polymeren Film wie Polyethylen oder Polypropylen hergestellt ist, angeordnet ist und diesen Rand versiegelt.

15 Beispiele

Die folgenden nicht-beschränkenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Die beispielhaft angegebenen Zusammensetzungen umfassen sowohl automatische Geschirrspüler-Zusammensetzungen als auch Waschmaschinen-Zusammensetzungen.

In den Beispielen verwendete Abkürzungen

In den Reinigungsmittel-Zusammensetzungen haben die abgekürzten Komponenten-Identifikationen die folgenden Bedeutungen:

STPP	Natriumtripolyphosphat
Zeolith	Zeolith A
Citrat	Trinatriumcitratdihydrat
30 Bicarbonat	Natriumhydrogencarbonat
Citronensäure	wasserfreie Citronensäure
Carbonat	wasserfreies Natriumcarbonat

29.10.99
118

	Silicat	amorphes Natriumsilicat (SiO ₂ :Na ₂ O-Verhältnis = 1,6-3,2)
	Metasilicat	Natriummetasilicat (SiO ₂ :Na ₂ O-Verhältnis = 1,0)
5	PB1	wasserfreies Natriumperborat-monohydrat
	PB4	Natriumperborattetrahydrat mit der nominellen Formel NaBO ₂ .3H ₂ O.H ₂ O ₂
	TAED	Tetraacetylenthylendiamin
10	Plurafac	gemischter C ₁₃ -C ₁₅ -ethoxylierter/propoxylierter Fettalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 3,8, einem durchschnittlichen Propoxylierungsgrad von 4,5, vertrieben unter dem Handelsnamen Plurafac von der Firma BASF
15	Tergitol	nicht-ionisches Tensid, erhältlich unter dem Handelsnamen Tergitol 15S9 von der Firma Union Carbide
20	SLF18	poly(oxyalkylierter) Alkohol mit Epoxy-Endgruppen gemäß Beispiel III von WO 94/22800, worin 1,2-Epoxydecan das 1,2-Epoxydecan ersetzt, erhältlich unter dem Handelsnamen Polytergent SLF18D von der Firma OLIN.
25	HEDP	Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure
	DETPMP	Diethyltriamin-penta(methylen)-phosphonat, vertrieben von der Firma Monsanto unter dem Handelsnamen Dequest 2060
30	PAAC	Pentaaminacetat-Kobalt(III)-Salz
	BzP	Benzoylperoxid

DE 296 23751 U1

29.10.99
119

	Paraffin	Paraffinöl, vertrieben unter dem Handelsnamen Winog 70 von der Firma Wintershall
	Protease	proteolytisches Enzym
5	Amylase	amylolytisches Enzym
	480N	Acrylat/Methacrylat (7:3)-Random-Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3500
	Sulfat	wasserfreies Natriumsulfat.
10	PEG 3000	Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, erhältlich von der Firma Hoechst
	PEG 6000	Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 6000, erhältlich von der Firma Hoechst
15	Zucker	Haushaltszucker
	Gelatine	Gelatine vom Typ A, Bloom-Festigkeit 65, erhältlich von der Firma Sigma
	CMC	Carboxymethylcellulose
20	Dodecandicarbonsäure	C12-Dicarbonsäure
	Adipinsäure	C6-Dicarbonsäure
	Laurinsäure	C12-Monocarbonsäure
	BTA	Benzotriazol
	PA30	Polyacrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4500
25	pH-Wert	gemessen in einer 1 %igen Lösung in destilliertem Wasser bei 20°C

DE 296 23751 U1

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tablette kann wie folgt hergestellt werden:

- 5 Eine Reinigungsmittel-Zusammensetzung wie in Beispiel 2, Formulierung A, wird hergestellt und in eine konventionelle Rotationspresse überführt. Die Presse umfaßt einen Prägestempel, der so geformt ist, daß in einer der Tabletten-Oberflächen eine Vertiefung (Hohlform) entsteht. Eine Gelmatrix-Formulierung, wie in Beispiel 2, Formulierung A, beschrieben, wird dann hergestellt. Die geeignete Menge an nicht-wäßrigem Lösungsmittel wird einem Mischer zugeführt und es wird eine Scherkraft auf das Lösungsmittel bei einer mittleren Umdrehungs-Geschwindigkeit (2500-5000 UpM) einwirken gelassen. Die geeignete Menge an Gelierungsmittel wird dem Lösungsmittel unter Scherbedingungen allmählich zugegeben, bis die Mischung homogen ist. Die
- 10 15 Scherrate der Mischung wird allmählich erhöht auf hohe Scherbedingungen von etwa 10 000 UpM. Die Temperatur der Mischung wird auf einen Wert zwischen 55 und 60°C erhöht. Die Scherwirkung wird dann gestoppt und die Mischung wird auf Temperaturen zwischen 35 und 45°C abkühlen gelassen. Unter Verwendung eines Mischers mit geringer Scherwirkung werden die übrigen Komponenten dann zu der Mischung in Form von Feststoffen zugegeben.
- 20 Die fertige Mischung wird dann in die Vertiefung (Hohlform) auf dem gepreßten Tablettkörper eingeführt und stehen gelassen, bis das Gel aushärtet oder nicht mehr fließfähig ist.

25 Beispiel 2

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel-Tabletten können wie folgt formuliert werden:

	A	B	C	D	E	F
gepreßter Anteil						
STPP	52,80	50,00	51,00	—	50,00	38,20

29.10.99
121

Citrat	--	--	--	26,40	--	--
Carbonat	15,40	14,00	14,00	--	18,40	15,00
Silicat	12,60	14,80	15,00	26,40	5,00	10,10
Protease	--	1,00	--	--	--	--
Amylase	0,95	0,75	0,75	0,60	2,0	0,85
PB1	12,60	12,50	12,50	1,56	15,70	11,00
PB4	--	--	--	6,92	--	--
nicht-ionisches Tensid	1,65	1,50	2,00	1,50	0,80	1,65
PAAC	--	0,016	--	0,012	--	0,008
TAED	--	--	--	4,33	1,30	--
HEDP	--	--	--	0,67	--	0,92
DETPMP	--	--	--	0,65	--	--
Paraffin	--	0,50	0,50	0,42	--	--
BTA	--	0,30	0,30	0,24	--	--
PA30	--	--	--	3,20	--	--
Sulfat	--	--	--	24,05	5,00	22,07
Div. Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Gewicht (g)	20,00	15,00	20,50	20,00	15,00	30,00

nicht-gepreßter Anteil						
Savinase®		--	10,00	4,50	--	4,00
N76D/S103A/V104I ¹	12,80	8,00	--	4,50	7,00	4,00
Termamyl®		--	11,50	4,50	--	--
Amylase ²	7,20	13,00	--	4,50	--	13,00
Bicarbonat	20,00	12,00	11,50	13,00	5,00	
Citronensäure	15,00	12,00	10,00	14,00	5,00	
Dipropylenglycolbutyl-ether	--	--	50,00	38,00	--	34,00
Glycerintriacetat	34,00	38,00	--	--	48,00	--
Thixatrol ST®	--	--	5,00	7,00	4,00	--
Polyethylenglycol ³ -	4,00	2,00	--	--	--	3,00

DE 296 23751 U1

29.10.99
22

Tensid ⁴	2,00	--	--	0,1	1,00	--
Metasilicat	--	--	--	7,00	--	41,00
Silicat	--	11,00	--	--	28,00	--
Div./Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Verhältnis B : A	1:10	3:1	1:8	1:7	2:1	1:42
Gewicht (g)	3,50	15,00	3,50	3,00	17,00	5,00
Gesamtgewicht (g) der Tablette	23,50	30,00	24,00	23,00	32,00	35,00

¹ wie in US-Patent 5 677 272 angegeben

² Amylase-Enzym, wie in der Novo Nordisk-Anmeldung PCT/DK96/00056 angegeben und gewonnen aus einer alkalophilen *Bacillus*-Species, das

⁵ die folgende N-terminale Sequenz aufweist.

His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.

³ Molekulargewicht 4 000 - 8 000

⁴ das Tensid kann entweder ein nicht-ionisches Tensid, ein anionisches ¹⁰ Tensid oder eine Mischung davon sein.

Beispiel 3

Nachstehend werden Beispiele für erfindungsgemäße Reinigungsmittel-

¹⁵ Tabletten, die für die Verwendung in einem Geschirrspüler geeignet sind, erläutert.

Der gepreßte Anteil wird hergestellt durch Einführen der Zusammensetzung von aktiven Reinigungsmittel-Komponenten in einen Prägestempel-Hohlraum

²⁰ einer modifizierten 12-Kopf-Rotations-Tablettenpresse und Pressen der Zusammensetzung unter einem Druck von 13KN/cm². Die modifizierte Tablettenpresse liefert eine Tablette, in der der gepreßte Anteil eine Vertiefung (Hohlraum) aufweist. Für die Zwecke der Beispiele G bis L liegt der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil in teilchenförmiger Form vor. Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil wird der Vertiefung des gepreßten Anteils ²⁵

DE 390 20751 U1

29.10.99
123

unter Verwendung eines Düsenbeschickers zugeführt. Der nicht-gepreßte, nicht-einkapselnde Anteil wird an dem gepreßten Anteil fixiert durch Beschichten des nicht-gepreßten, nicht-einkapselnden Anteils mit einer Überzugschicht, die mit dem gepreßten Anteil in Kontakt steht.

5

	G	H	I	J	K	L
gepreßter Anteil						
STPP	—		50,00	52,80	45,00	38,20
Zeolith		30,00				
Citrat	26,40	25,00	—	—	—	—
Carbonat	—	14,00	15,00	15,40	18,40	15,00
Silicat	26,40	14,80	15,0	12,60	10,00	10,10
Protease	—	—	—	1,0	—	—
Amylase	0,6	0,75	0,75	0,95	2,0	0,85
PB1	1,56	12,50	12,20	12,60	15,70	11,00
PB4	6,92	—	—	—	—	—
nicht-ionisches Tensid	1,50	1,5	1,50	1,65	0,80	1,65
PAAC	—	0,016	0,016	0,012	—	0,008
TAED	4,33	—	—	—	1,30	—
HEDP	0,67	—	—	—	—	0,92
DETPMP	0,65	—	—	—	—	—
Paraffin	0,42	0,50	0,5	0,55	0,50	—
BTA	0,24	0,30	0,3	0,33	0,33	—
PA30	3,2	—	—	—	—	—
Sulfat	24,05	—	2,00	—	5,00	22,07
Div./Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Gewicht (g)	20,0	20,0	20,0	20,0	12,00	30,0

nicht-gepreßter, nicht-einkapselnder Anteil						
Protease	12,80	8,12	9,92	8,00	8,00	8,00
Amylase	7,20	13,00	6,00	10,00	—	13,00

0E 298 23 751 U1

29.10.99
124

Metasilicat	-	50,02	-	45,10	40,00	50,00
Bicarbonat	--	13,00	20,02	13,00	6,00	13,00
Citronensäure	--	13,00	14,98	14,00	6,00	13,00
BzP	-	-	-	9,00	-	-
Citrat	35,00	--	-	-	40	-
Silicat	42,00	--	48,03	--	-	-
Div./Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Gewicht (g)	5,00	3,0	3,0	3,0	15,00	5,0

Überzugsschicht						
Dodecandicarbon-säure	-	90,00	82,00	-	--	90,00
Adipinsäure	--	-	-	92,00	-	-
Laurinsäure	--	-	8,00	-	-	-
Stärke	15,00	10,00	10,00	8,00	--	10,00
PEG	-	-	-	-	100	-
Div./Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Gewicht (g)	1,00	1,00	1,20	0,80	0,50	1,00
Verhältnis B:A	1:4	1:9	1:15	1:50	2:1	1:30
Gesamtgewicht (g) der Tablette	25 g	23 g	23 g	23 g	27 g	35 g

Beispiel 4

- 5 Der gepreßte Anteil wird hergestellt durch Einführen der Zusammensetzung der aktiven Reinigungsmittel-Komponenten in einen Prägestempel-Hohlraum einer modifizierten 12-Kopf-Rotations-Tablettenpresse und Pressen der Zusammensetzung unter einem Druck von 13KN/cm². Die modifizierte Tablettenpresse liefert eine Tablette, in der der gepreßte Anteil eine Vertiefung (Hohlform) aufweist. Für die Zwecke der Beispiele M bis R umfaßt der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil aktive Reinigungsmittel-Komponenten und ein Bindemittel. Der nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil wird dann in die
- 10

DE 298 23 751 U1

29.10.99
125

Vertiefung (Hohlform) des gepräßten Anteils gegossen. Die Reinigungsmittel-Tablette wird dann einer Konditionierungsstufe unterworfen, wobei während dieser Zeit der nicht-gepräßte, nicht-einkapselnde Anteil aushärtet.

	M	N	O	P	Q	R
gepräßter Anteil						
STPP	--	52,00	52,00	52,80	45,00	38,20
Citrat	26,40		--	--	--	--
Carbonat	--	14,00	16,00	15,40	18,40	15,00
Silicat	26,40	14,80	15,0	12,60	10,00	10,10
Protease	--	--	--	1,0	--	--
Amylase	0,6	0,75	0,75	0,95	2,0	0,85
PB1	1,56	12,50	11,50	12,60	15,70	11,00
PB4	6,92	--	--	--	--	--
nicht-ionisches Tensid	1,50	1,5	1,50	1,65	0,80	1,65
PAAC	--	0,016	0,016	0,012	--	0,008
TAED	4,33	--	--	--	1,30	--
HEDP	0,67	--	--	--	--	0,92
DETPMP	0,65	--	--	--	--	--
Paraffin	0,42	0,50	0,5	0,55	0,50	--
BTA	0,24	0,30	0,3	0,33	0,33	--
PA30	3,2	--	--	--	--	--
Sulfat	24,05	--	2,00	--	5,00	22,07
Div./Wasser zum Ausgleich	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Gewicht (g)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,00	30,0

5

nicht-gepräßter, nicht-einkapselnder Anteil						
Tergitol	--	--	21,5	18,92	--	--
PEG 3000	89,40	--	--	--	--	--
PEG 6000		86,9	--	--	--	--
BzP	10,60	11,00	--	--	20,00	20,00

DE 298 23 751 U1

29.10.99

126

Zucker	-	--	53,4	29,04	65,00	65,00
Gelatine	-	-	15,01	30,00	5,00	5,00
Stärke	-	-	-	10,00	-	-
Wasser	-	-	10,00	10,00	10,00	10,00
Div./zum Ausgleich						
Gewicht (g)	2,5 g	5,0 g	2,5 g	2,5 g	10 g	3 g
Verhältnis B : A	1:3	1:7	1:10	1:1	3:1	1:45
Gesamtgewicht (g) der Tablette	22,5 g	25 g	22,5 g	22,5 g	25 g	33 g

DE 298 23 751 U1

(Geänderte) Schutzansprüche

1. 1. Geschirrspülmaschinen-Reinigungsmittel-Tablette, die umfaßt:
 - i) einen gepreßten Festkörper-Anteil, der mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente umfaßt, wobei der gepreßte Festkörper-Anteil mindestens eine Vertiefung (Hohlform) darin aufweist und eine Kinder-Beiß-Festigkeit (CBS) von mehr als 10 kg besitzt, bestimmt nach der U.S. Consumer Product Safety Comission Test Specification, und
 - ii) mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil mit einer Fläche B, der in der genannten mindestens eine Vertiefung (Hohlform) des gepreßten Festkörper-Anteils angeordnet ist, wobei der genannte mindestens eine nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil mindestens eine aktive Reinigungsmittel-Komponente umfaßt und an dem gepreßten Anteil durch Adhäsion oder durch Aushärtung fixiert ist;
- 15 wobei die Oberflächengröße der genannten Reinigungsmittel-Tablette, ohne die Fläche der genannten mindestens einen Vertiefung (Hohlform), A beträgt und worin außerdem das Flächen-Verhältnis B:A etwa 1:50 bis etwa 4:1 beträgt.
- 20 2. Reinigungsmittel-Tablette nach Anspruch 1, in der der genannte gepreßte Festkörper-Anteil eine Gestalt hat, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus konkaven, konvexen, kubischen, rechteckig-prismatischen, zylindrischen, rundlichen, kegelstumpf-förmigen, scheibenförmigen, pyramidenförmigen, tetraedrischen, dodecaedrischen, 25 octaedrischen, konischen, ellipsenförmigen, rhomboedrischen Gestalten oder einer Gestalt in Form der Zahl 8.
- 30 3. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 2, worin der genannte gepreßte Festkörper-Anteil abgerundete Kanten und Ecken hat.
4. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die genannte mindestens eine Vertiefung (Hohlform) eine Gestalt hat, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus konkaven, konvexen,

1 kubischen, rechteckig-prismatischen, rundlichen, kegelstumpf-förmigen, zylindrischen, scheibenförmigen, pyramidenförmigen, tetraedrischen, dodecaedrischen, octaedrischen, konischen, ellipsenförmigen, rhomboedrischen Gestalten oder einer Gestalt in Form der Zahl 8.

5

5. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die genannte Tablette außerdem ein wasserlösliches polymeres Material enthält, das eine Sperrsicht in der genannten mindestens einen Vertiefung (Hohlform) zwischen dem genannten gepreßten Festkörper-Anteil 10 und dem genannten mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteil bildet.

15

6. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die genannte Reinigungsmittel-Tablette ein Flächenverhältnis B:A von 1:20 bis 1:1 aufweist.

20

7. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die genannte aktive Reinigungsmittel-Komponente des genannten mindestens einen nicht-preßten, nicht-einkapselnden Anteils ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Enzymen, Tensiden, polymeren Dispergiermitteln, Zerlegungsmitteln, Bleichmitteln, Silberpflegemitteln, Builder-Substanzen und Mischungen davon.

25

8. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin der genannte mindestens eine nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil außerdem ein Quellungsmittel/Adsorptionsmittel enthält.

30

9. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der genannte mindestens eine nicht-preßte, nicht-einkapselnde Anteil in fester, teilchenförmiger, gelförmiger oder flüssiger Form vorliegt.

35

10. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die ein Enzym enthält, wobei das Enzym ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Amylasen, Proteasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Peroxidasen, Lipasen, Phospholipasen und Mischungen davon.

1 11. Reinigungsmittel-Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die Reinigungsmittel-Tablette zusätzlich ein Zerlegungsmittel enthält, bei dem es sich um ein Desintegrationsmittel, ein Brausemittel oder Mischungen davon handelt.

5

10

15

20

25

30

35

DE 298 23 751 U1